Série A, N° 2151
N° d'ordre :
3022

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JOSEPH JANIN

Agrégé de l'Université
Professeur au Lycée Ampère

1re THÈSE. — ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LUMINESCENCE RÉSULTANT DU PASSAGE DE L'EFFLUVE A TRAVERS L'AZOTE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Janvier 1946 devant la Commission d'examen.

MM. CABANNES.... *Président.*
KASTLER ..... } *Examinateurs.*
LUCAS..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1946

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **JANIN.**

Prénom : **Joseph.**

Date de la soutenance : 12 Janvier 1946.

Numéro d'ordre : 3022.

JANIN (Joseph). — Étude spectroscopique de la luminescence résultant du passage de l'effluve à travers l'azote. — *Paris,* Masson, 1946. In-8°, 69 p., 18 fig., 2 pl.

Th. Sc. Phys., Paris, 1946. Série A, N° 3022.

JANIN (Joseph). — Étude spectroscopique de la luminescence résultant du passage de l'effluve à travers l'azote. — *Paris,* Masson, 1946. In-8°, 69 p., 18 fig., 2 pl.

Th. Sc. Phys., Paris. 1946. Série A, N° 3022.

JANIN (Joseph). — Étude spectroscopique de la luminescence résultant du passage de l'effluve à travers l'azote. — *Paris,* Masson, 1946. In-8°, 69 p., 18 fig., 2 pl.

Th. Sc. Phys., Paris, 1946. Série A, N° 3022.

JANIN (Joseph). — Étude spectroscopique de la luminescence résultant du passage de l'effluve à travers l'azote. — *Paris,* Masson, 1946. In-8°, 69 p., 18 fig., 2 pl.

Th. Sc. Phys., Paris, 1946. Série A, N° 3022.

SÉRIE A, N° 2151
N° D'ORDRE :
3022

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JOSEPH JANIN

Agrégé de l'Université
Professeur au Lycée Ampère

1re **THÈSE.** — ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LUMINESCENCE RÉSULTANT DU PASSAGE DE L'EFFLUVE A TRAVERS L'AZOTE.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Janvier 1946 devant la Commission d'examen.

MM. CABANNES.... *Président.*
KASTLER ..... } *Examinateurs.*
LUCAS..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1946

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

P. MONTEL..... T Théorie des fonctions.
L. BLARINGHEM .. T Botanique.
G. JULIA..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN..... T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY.. T Pétrographie.
A. DENJOY..... T Géométrie supérieure.
L. LUTAUD..... T Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS..... T Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE..... T Electronique et Radioactivité.
M. JAVILLIER..... T Chimie biologique.
Robert LÉVY ..... T Physiologie comparée.
Henri VILLAT..... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... T Géologie.
P. PASCAL..... T Chimie générale.
M. FRÉCHET..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON.... T Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS. T Chimie organique.
H. BÉGHIN ..... T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH ..... T Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... T Electrotechnique générale.
De BROGLIE..... T Théories physiques.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
JOB..... T Chimie générale.
PRENANT ..... T Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY..... T Mécanique appliquée.
COMBES..... T Physiologie végétale.
GARNIER..... T Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS ..... T Mécanique rationnelle.
HACKSPILL ..... T Chimie minérale.
LAUGIER..... T Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... T Hautes températures.
CHAZY..... T Mécanique analytique.
GAULT ..... T Chimie appliquée.
CROZE ..... T Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT..... T Théories chimiques.
LANQUINE..... T Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON ..... T Calcul différentiel et intégral.
BARRABÉ ..... Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON..... T Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS..... T Mathématiques générales.
CHATTON..... T Biologie maritime.
AUBEL..... Chimie biologique.
Jacques BOURCART. Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE. Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL..... T Botanique.
CABANNES..... T Recherches physiques.
GRASSÉ..... T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST..... Chimie organique.
BOULIGAND..... Mathématiques.
CHAUDRON..... Chimie.
WYART..... Minéralogie.
TEISSIER..... T Zoologie.
MANGENOT..... T Biologie végétale (P.C.B.).
P. AUGER..... T Physique quantique et relativité.
MONNIER..... Physiologie générale.
PIVETEAU..... Géologie.
ROCARD..... Physique.
H. CARTAN..... Calcul différentiel.
SCHAEFFER..... T Physiologie des fonctions.
LAFFITTE..... Chimie (P. C. B.).
LERAY..... Mécanique théorique des fluides.
FAVART..... Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB..... T Physique du Globe.
Mlle COUSIN ..... Biologie animale (P. C. B.).
André CHRÉTIEN.. Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH ..... Evolution des êtres organisés.
CHATELET..... T Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI..... T Génétique.
WURMSER ..... T Biologie physico-chimique.
KASTLER..... Physique.
BAUER..... T Chimie-Physique.
RIVIÈRE..... Géologie.

Secrétaire... R. UNIV..... CH. MONIER

BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS
A MA FEMME

A Monsieur le Professeur J. CABANNES
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

Hommage de respectueuse gratitude

A mon maitre, Monsieur le Professeur G. DEJARDIN
Directeur de l'Institut de Physique générale de l'Université de Lyon

En témoignage de ma profonde reconnaissance

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550026_0041

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LUMINESCENCE RÉSULTANT DU PASSAGE DE L'EFFLUVE A TRAVERS L'AZOTE

Par Joseph JANIN

INTRODUCTION

Le spectre des gaz a été peu étudié sous des pressions voisines de la pression atmosphérique, car les méthodes utilisées habituellement pour exciter la luminescence d'un gaz ou d'une vapeur (décharge avec ou sans électrodes, choc électronique) ne se prêtent pas ou tout au moins se prêtent mal à l'emploi des hautes pressions. Si l'on désire opérer sous la pression atmosphérique, on est amené en général à utiliser un régime d'arc et par suite à employer une forte densité de courant. L'effluve électrique permet au contraire d'exciter la luminescence d'un gaz sous une pression quelconque, en n'ayant recours qu'à de très faibles densités de courant. Ainsi en 1920, Stuchtey (1) a observé le spectre du rayonnement résultant de la transformation de l'oxygène en ozone sous l'action de l'effluve électrique. J'ai repris cette étude en 1938 (2), et, en 1939, Wulf et Melvin (3) ont eu recours, dans le cas de l'azote au même procédé d'excitation.

Je me suis proposé, au cours de ce travail, d'étendre les résultats de Wulf et Melvin relatifs à l'azote. Je suis parvenu, en particulier :

1° A calculer les constantes de rotation des niveaux $X^1\Sigma_g$ et $A^3\Sigma_u$ de la molécule d'azote, en utilisant les données expérimentales déduites de la structure de rotation des bandes de Végard-Kaplan.

2° A exciter la raie interdite de l'atome d'azote Ni(4S-2P) et à mesurer sa longueur d'onde.

3° A identifier deux nouveaux systèmes de bandes de l'azote.

4° A observer de nouvelles branches dans les bandes du deuxième système positif de l'azote.

5° A analyser les perturbations qui apparaissent dans le premier et dans le deuxième système positif, lorsqu'on excite des mélanges d'azote et d'argon.

6° A exciter la raie interdite de l'oxygène $O_1(^1D_2\text{-}^1S_0)$ dans des mélanges d'oxygène et d'azote.

Ce travail a été entièrement effectué à l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon, sous la direction de M. le professeur G. Dejardin. C'est avec la plus profonde reconnaissance que je tiens à le remercier des précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches et de tout l'intérêt qu'il a constamment porté au développement de ce travail.

Je prie respectueusement M. le Professeur J. Cabannes de trouver ici l'expression de ma très vive gratitude pour avoir bien voulu accepter de présider mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements très sincères à mes examinateurs, M. le Professeur Kastler et M. le Professeur Lucas.

Je ne saurais oublier enfin mes collègues du laboratoire qui m'ont toujours apporté leur aide avec la plus parfaite obligeance.

CHAPITRE PREMIER

Dispositif expérimental.

Tube à décharge. — Le tube à décharge utilisé a la forme d'un ozoniseur classique. Il est constitué de deux cylindres concentriques en verre pyrex. L'une des extrémités du cylindre extérieur porte une lame de quartz AB permettant l'observation du spectre de la luminescence dans l'ultra-violet. Le cylindre intérieur est terminé par une face plane en pyrex CD venant s'appuyer contre la lame de quartz (fig. 1). A l'autre extrémité, les deux cylindres sont soudés l'un à l'autre. Le tube à décharge est relié par deux tubulures latérales à une canalisation permettant de remplir de gaz l'espace annulaire compris entre les deux cylindres. Les expériences ont été effectuées soit avec un tube de 40 cm., soit avec un tube de 20 cm. de longueur. Pour les deux appareils, le diamètre extérieur est de 25 mm., le diamètre intérieur de 15 mm. et l'espace annulaire d'épaisseur 3 mm.

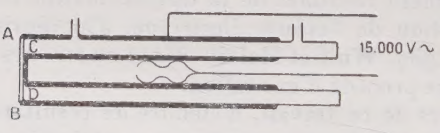


Fig. 1. — Schéma du tube à décharge.

La face intérieure du cylindre de petit diamètre est métallisée sur les trois quarts de sa longueur, ainsi que la face externe du cylindre

de grand diamètre; j'ai utilisé soit une argenture obtenue par voie chimique, soit une peinture conductrice constituée par de la poudre de bronze en suspension dans un liant approprié. Ces deux couches métalliques forment les deux armatures d'un condensateur cylindrique et sont reliées au secondaire d'un transformateur permettant d'obtenir 25 000 V. Le primaire du transformateur est branché sur le secteur alternatif 110 V., par l'intermédiaire d'un transformateur à prises multiples, ce qui permet de faire varier la tension aux bornes du tube dans de larges limites.

Purification de l'azote commercial. — Une première série d'expériences a été réalisée en utilisant l'azote dit pur de la Société « L'air liquide ». En réalité, ce gaz contenait encore de l'oxygène et les spectrogrammes montrent avec une grande intensité les bandes de l'oxyde azotique NO. Pour purifier le gaz, j'ai d'abord essayé de le faire passer lentement sur du cuivre chauffé ou sur du sodium fondu dans un tube métallique, mais un seul passage sur le métal chauffé étant tout à fait insuffisant pour absorber l'oxygène, j'ai été amené à faire réaliser par les soins des Anciens Etablissements Gallois et Cie (*), un dispositif permettant une circulation lente du gaz sur des substances capables d'absorber les diverses impuretés.

Sur la canalisation qui alimente le tube à décharge, j'ai installé trois tubes cylindriques, remplis, le premier d'anhydride phosphorique, le suivant de copeaux de cuivre, et le troisième de potasse. Le tube à cuivre porte un enroulement de chauffage. Le cuivre a été au préalable oxydé à l'air, puis réduit à basse température dans un courant d'hydrogène. Dans ces conditions, l'oxygène est facilement absorbé à 350° C. environ, sans que l'on puisse craindre une dissociation appréciable de l'oxyde formé. La canalisation comprend également deux « pièges » plongés dans de l'air liquide, ainsi que le dispositif assurant la circulation continue du gaz (voir fig. 2).

Ce dispositif est constitué par deux petits réservoirs de verre R_1 et R_2 à moitié remplis de mercure, reliés à la canalisation par les tubes t_1, t_2, t_3 et t_4. Les tubes t_1 et t_3 pénètrent dans les réservoirs R_1 et R_2, ils sont recourbés de telle sorte que leur extrémité se trouve un peu au-dessous du niveau de mercure. Entre les deux réservoirs, se trouve un tube de verre T de 5 cm. de diamètre et 40 cm. de longueur, entouré d'un enroulement de chauffage. Cet enroulement est relié à un interrupteur automatique à mercure formé de deux ampoules de verre A et B remplies d'hydrogène; chaque ampoule est soudée à un tube t comportant un « passage » conducteur; les tubes t contiennent du mercure et sont reliés entre eux par un troisième tube incliné t'. A la température ordinaire, le niveau du mercure se trouve

(*) 54, rue Villon, Lyon.

à 1 mm. environ au-dessus du raccordement entre le tube incliné et le tube t de l'ampoule A. Celle-ci est entourée de deux spires de fil (fortement calorifugées), reliées, d'une part, à l'enroulement disposé sur le tube T et, d'autre part, à la colonne mercurielle intérieure de l'interrupteur.

Si l'on fait passer le courant dans le circuit électrique ainsi constitué, l'azote contenu dans le tube T s'échauffe et se dilate; la surpression provoque, dans le réservoir R_1, l'ascension de la colonne mercurielle dans le tube t_1 qui plonge dans le mercure; au contraire,

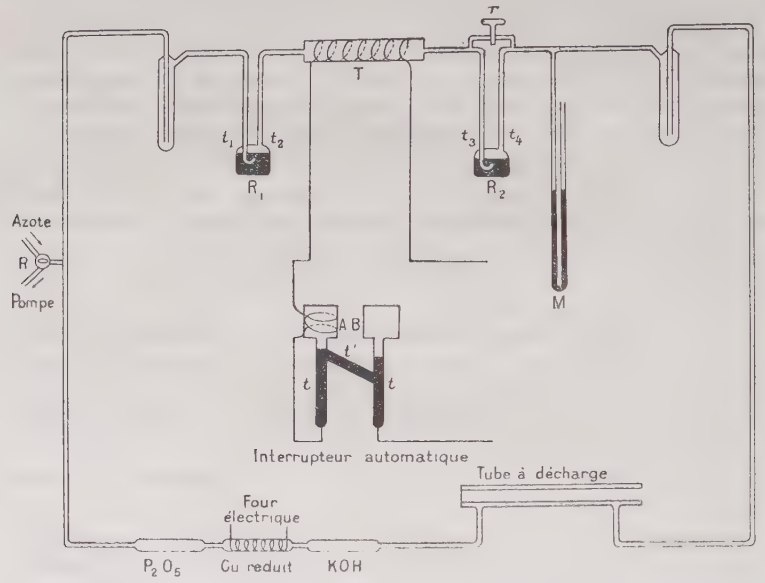


Fig. 2. — Schéma de l'installation servant à purifier l'azote commercial.

dans le réservoir R_2, des bulles d'azote provenant du tube t_3 se dégagent et passent ainsi du tube T dans la partie droite de la canalisation. En même temps, l'hydrogène de l'ampoule A de l'interrupteur se dilate également, et le retrait de la colonne de mercure dans le tube incliné provoque la coupure du courant dans le circuit. Le tube T se refroidit beaucoup plus rapidement que l'ampoule A de l'interrupteur, car il n'est pas calorifugé; le gaz qu'il contient se contracte, l'azote de la partie gauche de la canalisation passe dans le réservoir R_1 et dans le tube T, alors que le mercure s'élève dans le tube t_3. Au bout de 5 minutes environ, l'hydrogène d l'ampoule A s'étant suffisamment refroidi, le contact électrique est à nouveau établi et le phénomène recommence. On réalise ainsi des débits de 300 à 400 cm^3

à l'heure, débits suffisamment lents pour que l'azote séjourne longuement dans les tubes purificateurs.

On peut suivre au spectrographe la marche de la purification en faisant des clichés à intervalles réguliers et l'on observe une diminution progressive de l'intensité des bandes du système β, puis du système γ de NO. Au bout d'une trentaine d'heures, les bandes γ n'apparaissent que très faiblement sur les spectrogrammes, même avec des poses de plusieurs heures.

L'installation comprend également un manomètre à air libre M. Le robinet *r* permet de faire complètement le vide dans le tube T, avant le remplissage d'azote. Un robinet R à voie double permet soit de faire le vide dans la canalisation en la reliant à une installation de pompage à deux étages comprenant une pompe à huile destinée à réaliser un vide préliminaire et une pompe Holweck, soit de faire pénétrer de l'azote comprimé dans une bouteille, par l'intermédiaire d'un premier tube desséchant contenant de l'anhydride phosphorique.

Emploi d'azote pur. — Une deuxième série d'expériences a été réalisée en utilisant de l'azote pur préparé par décomposition ther-

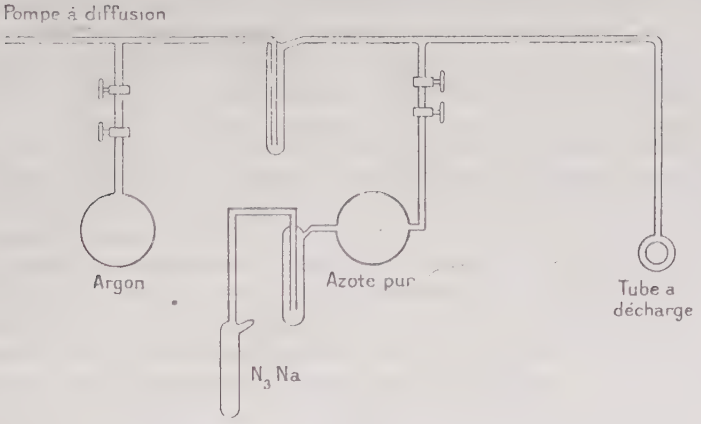


Fig. 3. — Schéma de la canalisation à vide comprenant l'appareil permettant d'obtenir l'azote pur.

mique de l'azothydrate de sodium N_3Na. Le tube à décharge était alors soudé sur une canalisation à vide comprenant une pompe à diffusion. Deux « pièges » à air liquide disposés entre la trompe à mercure et le tube permettaient de condenser les vapeurs carbonées dégagées par les graisses des robinets ainsi que la vapeur de mercure

provenant de la pompe et des manomètres. Sur la canalisation, deux tubulures latérales étaient soudées; l'une était reliée au tube contenant l'azothydrate de sodium par l'intermédiaire d'un nouveau « piège » et d'un ballon de 2 litres constituant une réserve d'azote pur; la deuxième était reliée à un ballon contenant de l'argon pur. Ce gaz, fourni par la Société des Anciens Etablissements Gallois et Cie, avait été purifié par passages répétés sur une série de tubes purificateurs; ces tubes contenaient successivement du calcium qui absorbait l'azote, de l'oxyde de cuivre pour éliminer l'hydrogène, du cuivre destiné à fixer l'oxygène et finalement de la potasse et de l'anhydride phosphorique. La purification avait été poursuivie jusqu'à ce que les bandes de l'azote et de NO aient complètement disparu; mais le gaz contenait encore malheureusement quelques traces d'hydrogène.

La figure 3 représente le dispositif expérimental utilisé dans cette deuxième série d'expériences.

Dégazage du tube à décharge. — Un four électrique à résistance, entourant le tube à décharge, permettait de porter sa température à 400° C. environ; pendant cet étuvage, les pompes absorbaient de façon continue les gaz dégagés progressivement par les parois latérales du tube. Comme les argentures ne résistaient guère à un tel chauffage, j'ai été rapidement amené à les remplacer par des couches de peinture conductrice à base de poudre de bronze; ces couches peuvent d'ailleurs être renouvelées après chaque étuvage.

Spectrographes utilisés. — J'ai employé trois spectrographes, un instrument à optique de quartz pour l'ultra-violet et deux appareils à optique de verre pour le visible. Le premier est un spectrographe Schmidt et Haansch, pouvant être utilisé avec un ou deux prismes de Cornu, de 4 cm. de côté. Les clichés servant aux mesures de longueur d'onde ont toujours été obtenus avec les deux prismes. Les objectifs sont des lentilles de quartz ayant une longueur focale de 65 cm. pour 3 000 Å et un diamètre d'ouverture de 5 cm. L'appareil est donc ouvert à $f/15$ environ. La définition des raies est excellente; malheureusement la courbure du champ est telle que seule une faible région spectrale est nette sur la plaque; la dispersion linéaire sur les clichés atteint 8 Å par millimètre vers 2 700 Å.

Dans le spectre visible, j'ai employé en premier lieu un spectrographe comprenant deux prismes de flint; les objectifs ont une longueur focale de 47 cm. et un diamètre d'ouverture de 10 cm. L'appareil, ouvert à $f/5$, permet d'obtenir, sur les clichés, une dispersion linéaire égale à 25 Å par millimètre dans le violet. Je l'ai remplacé ensuite par un autre appareil à deux prismes, donnant sensiblement la même dispersion, mais dont l'ouverture était seulement $f/10$.

L'image de la source était projetée sur la fente; comme cette image a la forme d'un mince anneau lumineux, on s'arrangeait pour que la fente soit placée à peu près tangentiellement au bord intérieur de l'anneau. Le spectre de comparaison était obtenu à l'aide d'un arc au cuivre ou d'une lampe à vapeur de mercure. On prenait la précaution de régler la direction du faisceau lumineux pénétrant dans le collimateur de manière à obtenir sur la face antérieure du prisme une tache lumineuse présentant toujours le même aspect, selon qu'on utilisait le tube à décharge ou la source de comparaison. On évite ainsi tout décalage systématique entre le spectre de l'azote et le spectre de référence. Les raies du mercure qui sont émises par le tube à décharge lorsqu'on ne prend pas de précautions spéciales peuvent également servir de repères.

Mesures spectroscopiques et spectrophotométriques. — Les spectrogrammes destinés aux mesures de longueurs d'onde ont été étudiés à l'aide d'un comparateur permettant d'apprécier un déplacement de 2 microns. Des formules d'interpolation hyperbolique ont été établies en vue de calculer les longueurs d'onde des raies observées.

Lorsque les clichés sont utilisés pour des mesures photométriques (variation de l'intensité d'une raie ou d'une bande en fonction de la pression ou de l'intensité du courant, par exemple), il est nécessaire de photographier sur la même plaque des spectres auxiliaires permettant un étalonnage. Ceux-ci ont été fournis soit par une lampe à filament de tungstène, soit par une lampe à vapeur de mercure fonctionnant sous un régime contrôlé; un dispositif potentiométrique permet d'établir entre ses bornes une tension bien constante. On réduit l'intensité lumineuse de la source au moyen d'écrans absorbants (lames de quartz recouvertes d'une mince couche de platine par pulvérisation cathodique). Les densités de chaque écran ont été déterminées à l'aide d'un dispositif photoélectrique par Dejardin et Cavassilas (4); malheureusement leurs mesures ne s'étendent dans l'ultra-violet que jusqu'à 2 950 Å. Or la densité varie très sensiblement avec la longueur d'onde suivant une loi presque linéaire jusque vers 3 700 Å, mais cette variation devient plus rapide entre 3 700 et 2 900 Å. Le tableau I permet de se rendre compte de ce fait.

Tableau I

Longueur d'onde	7 000	6 000	5 000	4 000	3 500	3 000
Densité Ecran n° 2	0,293	0,308	0,324	0,338	0,353	0,376

Ayant également à faire des mesures photométriques sur des bandes de longueurs d'onde comprises entre 2 600 et 2 950 Å, il me fallait disposer d'un procédé de gradation des plaques dans ce domaine spectral. J'ai d'abord extrapolé la courbe donnant la densité des écrans en fonction de la longueur d'onde; mais ce procédé ne pouvant donner que des résultats incertains, j'ai déterminé le coefficient de Schwarzschild des plaques utilisées dans la région comprise entre 3 500 et 2 900 Å; comme ce coefficient a une valeur sensiblement constante dans toute cette région j'ai utilisé la valeur ainsi obtenue pour les mesures d'intensité des bandes de plus courte longueur d'onde. Pour les plaques Guilleminot Super Fulgur, la valeur moyenne du coefficient de Schwarzschild est $p = 0{,}92$. En fait, les résultats obtenus à l'aide des écrans absorbants, dont j'avais déterminé par extrapolation les densités, sont très voisins de ceux que j'ai obtenus en employant la variation du temps de pose comme procédé de gradation.

Les clichés ont été étudiés à l'aide du microphotomètre de Chalonge (5). Les spectres auxiliaires permettaient de déterminer les courbes de noircissement de la plaque pour différentes longueurs d'onde. Lorsqu'on désire simplement étudier la variation de l'intensité d'une raie ou d'une bande en fonction des conditions d'excitation, ou bien lorsqu'on veut comparer l'intensité des composantes de rotation d'une même bande, il s'agit d'un problème de photométrie homochrome, et les courbes de noircissement permettent de le résoudre directement. Lorsqu'on veut au contraire comparer les intensités de deux raies ou bandes de longueurs d'onde assez différentes, on est conduit à donner aux différentes courbes de noircissement une échelle commune d'intensité, car il faut tenir compte de la variation de la sensibilité de la plaque photographique ainsi que de la variation du facteur de transmission de l'appareil dispersif avec la longueur d'onde. Il est alors nécessaire d'utiliser comme source étalon une source donnant un spectre continu dont la courbe de répartition spectrale de l'énergie soit connue; c'est le cas d'un tube à hydrogène pour la région ultraviolette du spectre. On a naturellement soin de tenir compte de la dispersion des spectrographes et par suite de multiplier les intensités mesurées par un facteur de réduction facile à calculer.

Lorsqu'il s'agit de déterminer l'intensité d'une bande, il ne suffit pas en principe de mesurer l'intensité de la tête; mais il faudrait tenir compte des intensités de toutes les composantes de rotation. Il est possible de calculer par intégration cette intensité totale, lorsque la dispersion est suffisante pour séparer ces composantes. Quand, au contraire, la bande est trop faible ou la dispersion trop réduite, on ne peut pratiquement déterminer que l'intensité de l'arête, et c'est elle

que j'ai toujours utilisée comme mesure de l'intensité de la bande. Des mesures faites sur les bandes $\lambda = 2\,603$ Å et $\lambda = 2\,761$ Å du système de Vegard-Kaplan m'ont permis de m'assurer que les erreurs commises en comparant les intensités de deux arètes au lieu des intensités totales ne sont pas supérieures à 5 o/o et, par suite, n'altèrent pas sensiblement les résultats des observations.

Il faut encore signaler que l'on est parfois obligé de tenir compte du fond continu sur lequel se détache la raie étudiée, lorsque celui-ci n'est pas très faible. J'ai alors retranché de l'intensité totale celle d'une bande de fond continu ayant pour largeur la largeur de la raie ; cette méthode est celle qui a été proposée par Harrison (6).

CHAPITRE II

Étude du spectre émis par l'azote sous la pression atmosphérique.

§ I. — Généralités

Le spectre de la luminescence bleuâtre observée dans le passage de l'effluve électrique à travers l'azote sous une pression voisine de la pression atmosphérique est essentiellement constitué par les différents systèmes énumérés ci-dessous :

1° Le deuxième système positif est très intense ; la structure de rotation des bandes n'est pas très développée, étant donnée la basse température de la source ; la répartition des intensités des bandes apparait normale (Il est à signaler que la bande (0,6) située dans le spectre visible et non observée sur les spectrogrammes de Mecke et Lindau (7) apparaît dans ces conditions d'excitation).

2° Le premier système positif est au contraire très faible ; cependant les bandes des deux séquences $v' - v'' = 3$ et 4 sont visibles ; dans chaque séquence la bande d'intensité maximum est celle qui provient du niveau de vibration $v' = 6$, comme on l'observe normalement, lorsque l'excitation du premier système positif est une excitation électronique. Il faut toutefois signaler que les bandes correspondant aux degrés de vibrations élevés (v' compris entre 15 et 21), bien que faibles, apparaissent également sur mes clichés. Ces bandes possèdent quatre têtes comme les bandes provenant des niveaux inférieurs. Ce phénomène est analogue à celui qu'a observé Kaplan (8) en faisant passer une décharge dans un tube contenant un mélange oxygène-

azote sous une pression de 5 mm. de mercure. Il n'apparaît pas de perturbations semblables à celles qui ont été décrites par Mme Herman (9), lorsque ces bandes sont observées dans la phosphorescence verte de l'azote actif.

3° Le système de bandes d'intercombinaison $A^3\Sigma_u \rightarrow X^1\Sigma_g$, dit système de Vegard-Kaplan, est particulièrement intense dans ces conditions. L'étude de ce système fera l'objet du deuxième paragraphe de ce chapitre.

4° Le système négatif de la molécule ionisée N_2^+ est pratiquement absent. Seule apparaît très faiblement la bande $v' - v'' = 0$ ($\lambda = 3\,914$ Å).

5° Le système de bandes de Goldstein-Kaplan étudié par Hamada (10) puis par Gaydon (11) est visible sur mes clichés mais il est faible. Sa présence a été signalée dans l'une de mes premières publications (12).

6° Un nouveau système de bandes dégradées vers le rouge a été découvert ; il sera étudié au paragraphe V de ce chapitre.

7° La raie interdite de l'atome d'azote N I(^{4}S-^{2}P) apparaît avec une intensité comparable à celle des bandes $A \rightarrow X$, alors que le spectre d'arc de l'atome d'azote est totalement absent.

Les impuretés dont l'examen des clichés révèle l'existence sont constituées par :

1° La vapeur de mercure ; il est impossible d'éliminer la raie 2 537 Å ; lorsqu'aucune précaution spéciale n'est prise, d'autres raies apparaissent, ainsi que des bandes floues et un spectre continu assez intense, caractéristiques de la molécule Hg_2, dont l'excitation est favorisée par la présence de l'azote et par la haute pression qui règne dans le tube à décharge. La meilleure méthode pour éliminer presque totalement l'émission du mercure a été d'entourer le tube de glace ou de neige carbonique, afin d'abaisser la tension de vapeur à une valeur très faible.

2° L'oxyde azotique ; le système NO γ s'affaiblit considérablement après purification de l'azote ; il apparaît d'ailleurs également quand on utilise de l'azote préparé à partir de l'azothydrate de sodium. Ceci peut être dû à des impuretés de l'azothydrate ou bien au bombardement des parois du tube, qui libérerait des petites quantités d'oxygène.

3° La molécule CN due vraisemblablement à la présence d'hydrocarbures libérés par les graisses des robinets ; les bandes violettes de CN deviennent très faibles ou même disparaissent quand on plonge les « pièges » dans l'air liquide.

4° La molécule NH ; les bandes $\lambda = 3\,360$-70 Å sont intenses quand la pression du gaz est élevée ; elles disparaissent, ainsi que les bandes de NO, lorsqu'on diminue la pression.

5° Il apparaît enfin quelques bandes d'origine inconnue ; elles peuvent faire partie de systèmes appartenant à la molécule d'azote, mais qui n'ont pas encore été identifiés, parce que réduits à une ou deux bandes seulement.

§ II. — Système de bandes de Vegard-Kaplan

Observations antérieures. — Les bandes $A \rightarrow X$ de la molécule d'azote ou bandes de Vegard-Kaplan sont des bandes d'intercombinaison entre le niveau de triplets $A^3\Sigma_u$ et le niveau fondamental $X^1\Sigma_g$. Sur le schéma des niveaux de la molécule d'azote reproduit à la figure 4, on a représenté la transition $A^3\Sigma_u \rightarrow X^1\Sigma_g$; cette transition entre un état de triplets et un état de simplets est interdite par la règle de sélection relative aux changements de multiplicité. En principe, seules les transitions correspondant à une variation nulle du nombre quantique S, ($\Delta S = 0$), sont permises par cette règle de sélection et peuvent donner lieu à l'émission d'un système de bandes. Toutefois, la règle n'est pas stricte et ne correspond, d'après la mécanique quantique, qu'aux transitions les plus probables. Il faut remarquer d'ailleurs que les exceptions sont d'autant plus nombreuses que la molécule est plus lourde ; les plus connues sont dues aux bandes d'absorption atmosphérique de O_2 (système $A^1\Sigma \leftarrow x^3\Sigma$) et aux bandes de CO observées à la fois en absorption et en émission (systèmes $a^3\Pi \rightleftarrows x^1\Sigma$ et $b^3\Sigma \rightleftarrows x^1\Sigma$). L'intensité de ces systèmes est toutefois beaucoup plus faible que celle des systèmes permis par la règle $\Delta S = 0$. C'est pourquoi les bandes $A \rightarrow X$ n'avaient pas été observées aussi aisément que celles des autres systèmes de la molécule d'azote.

Ce système fut découvert par Vegard (13) en 1924 dans la luminescence de l'azote solide soumis à un bombardement de rayons cathodiques. Vegard parvint à classer une centaine de bandes qu'il attribua à la transition $A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$; il signala ensuite que ces bandes apparaissent dans le spectre de l'aurore polaire.

En 1933, Kaplan (14) excita un certain nombre de ces bandes dans le spectre de postluminescence de l'azote gazeux sous faible pression ; les bandes observées ainsi sont beaucoup moins nombreuses que celles observées par Vegard ; leurs longueurs d'onde sont un peu différentes et toutes comprises entre 2 330 et 3 500 Å. Leur classement fut facilité par le fait que les perturbations dues à l'interaction entre molécules voisines, qui entraient en jeu dans l'azote solide pour modifier les niveaux énergétiques, n'interviennent plus ici. Herzberg (15) proposa pour représenter la fréquence des arêtes une formule, qui utilise les termes caractéristiques des deux niveaux

$A^3\Sigma_u$ et $X^1\Sigma_g$, déduits de l'étude du premier système positif et des bandes de Lyman-Birge et Hopfield :

$$\nu(cm^{-1}) = 49774{,}4 + (1446{,}46\,v' - 13{,}93\,v'^2) - (2345{,}16\,v'' - 14{,}445\,v''^2)$$

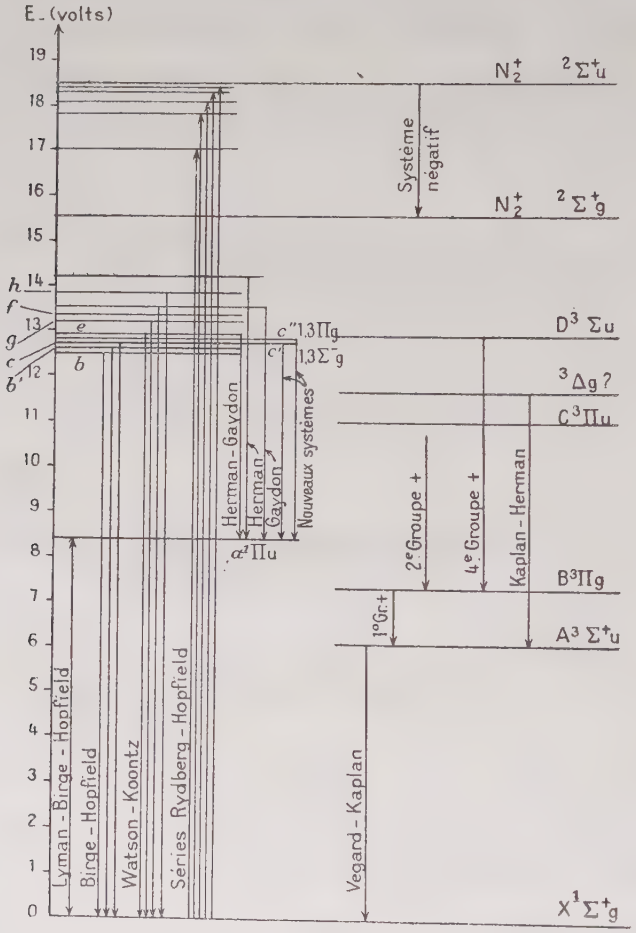


Fig. 4. — Schéma des niveaux énergétiques de la molécule d'azote.

De ses expériences sur l'azote actif, Kaplan avait déduit que la lumière du ciel nocturne pouvait être expliquée en partie par l'excitation du spectre de postluminescence de l'azote raréfié de la haute

atmosphère. Etant donnée la présence de molécules métastables dans l'azote actif, il suggéra que les bandes interdites $A \rightarrow X$ devaient exister dans la lumière du ciel nocturne (16). C'est ce que Cabannes et Dufay (17) ont vérifié de façon indubitable, expliquant par là-même l'origine des principales bandes comprises dans l'intervalle spectral 3 500-5 000 Å. Le système ainsi observé dans la lumière du ciel nocturne est beaucoup plus développé que celui qu'a observé Kaplan, puisqu'il fait intervenir toutes les progressions correspondant à des valeurs de v' comprises entre 0 et 8, alors que Kaplan n'avait identifié que les trois premières.

Dejardin et Mlle Schwegler (18), étudiant la luminescence excitée par roulement du mercure, ou par frottement sur la paroi d'une ampoule renfermant du néon impur, ont obtenu un spectre analogue à celui de l'aurore polaire et attribué certaines radiations enregistrées au système de Vegard-Kaplan. En excitant par choc électronique des mélanges azote-argon, Bernard (19) a observé également, avec une intensité d'ailleurs très faible, quelques bandes ultraviolettes et un assez grand nombre de bandes visibles du même système.

Enfin, Wulf et Melvin (3) ont pu photographier avec une meilleure dispersion certaines bandes ultra-violettes excitées dans l'effluve et observer ainsi la structure fine de ces bandes.

Nouvelles observations (20). — Il m'a été possible de photographier treize bandes du système de Vegard-Kaplan, figurant au tableau II. Ces bandes correspondent toutes aux progressions $v' = 0$ et 1. Bien que la durée de pose ait été portée à une vingtaine d'heures, il n'a pas été possible d'observer par ce procédé d'excitation la prolongation du système dans le spectre visible. D'autre part, malgré l'intensité relativement considérable des bandes des progressions $v' = 0$ et 1, les bandes 2 424,2, 2 560,1 et 2 710,1 Å classées par Kaplan comme bandes (2,5), (2,6) et (2,7) du système n'apparaissent pas sur mes clichés.

Les nombres d'ondes des arêtes sont bien représentés par la formule de Herzberg, dans laquelle j'ai modifié la valeur du terme constant. La nouvelle formule est alors la suivante :

$$\nu(\mathrm{cm}^{-1}) = 49\,762{,}5 + (1\,446{,}46\,v' - 13{,}93\,v'^2) - (2\,345{,}16\,v'' - 14{,}445\,v''^2).$$

Cabannes et Dufay (17) avaient déjà remarqué que les mesures de longueurs d'onde des radiations du ciel nocturne correspondaient bien à celles des bandes calculées par la formule de Herzberg en diminuant de 21 cm^{-1} le terme constant. Dufay (21) a appliqué la nouvelle formule et a trouvé un accord satisfaisant entre les lon-

gueurs d'onde ainsi calculées et les nouvelles mesures de longueurs d'onde des radiations du ciel nocturne (*).

Le tableau II donne les valeurs expérimentales des longueurs d'onde des têtes de bandes ; celles-ci ont été mesurées à quelques centièmes d'angström pour les bandes dont la tête est bien définie. Les nombres d'ondes déduits de la formule ci-dessus sont comparés aux nombres d'ondes expérimentaux.

TABLEAU II

v''	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$v'_\lambda = 0$	2332,64	2461,52	2603,56	2760,76	2935,62				
ν (o)	42856,7	40613,0	38397.5	36211.2	34054,4				
ν (c)	42857,0	40613,0	38397 8	36211,5	34054 2				
$v'_\lambda = 1$		2377,62	2509.81	2655 68	2817,12	2996,88	3198,21	3425,10	3682,8
ν (o)		42046,0	39831,7	37643.9	35486.8	33358,3	31258,5	29187,9	27145,5
ν (c)		42045,6	39830,4	37644,1	35486,8	33358.3	31258,7	29188,0	27146,0

λ : longueurs d'onde observées (en Å, dans l'air) pour les têtes de bandes.
ν : nombres d'ondes observés (o) et calculés (c) en cm^{-1}.

La structure fine de onze bandes a pu être analysée plus ou moins complètement. Chacune d'elles peut être considérée comme formée d'une branche P et d'une branche R. Cependant, par suite de la température relativement basse imposée au tube à décharge, la branche R est très peu développée ; c'est ce qui explique que Wulf et Melvin n'aient pu l'isoler.

Je n'ai pu l'observer moi-même que pour les bandes intenses (0,5) et (0,6) ; il ne m'a pas été possible de l'étudier pour la forte bande (0,7) qui se trouve partiellement superposée à la bande $\lambda = 2\,953$ Å du deuxième système positif. Par contre, la branche P est bien développée pour toutes les bandes et l'alternance des intensités des raies de rotation successives y est parfaitement apparente, comme on le voit sur les spectres 1 et 2. Les nombres d'ondes en cm^{-1} des raies observées, ainsi que les nombres quantiques de rotation K'' qui leur correspondent, sont rassemblés dans le tableau III.

(*) L. et M. Herman (22) ont été amenés, pour représenter les termes élevés des bandes de Lyman à ajouter à l'expression donnant les niveaux de vibration de l'état $X^1\Sigma g$ deux termes en v''^3 et v''^4. L'emploi de ces termes ne s'avère pas indispensable ici.

Tableau III

Bande (0,3) $\lambda = 2\,333$ Å Origine estimée à 42 851,2 cm^{-1}				Bande (0,4) $\lambda = 2\,462$ Å Origine estimée à 40 607,6 cm^{-1}				Bande (0,7) $\lambda = 2\,936$ Å Origine estimée à 34 048,2 cm^{-1}			
K″	Br.P	Br.R	K″	K″	Br.P	Br R	K″	K″	Br.P	Br.R	K″
		42856,7	2			40613,0	2			34054,4	2
		42850,7	6			40611,2	4			34050,8	6
1	42847,7			1	40604,6	40608,1	6	1	34044,1		
2	42,8			2	00,3			2	40,0		
3	36,9			3	593,9			3	34,4		
4	30,3			4	87,8			4	28,4		
5	22,9			5	79,7			5	20,7		
6	13,4			6	71,5			6	12,6		
7	03,3			7	61,9			7	04,0		
8	793,4			8	51,2			8	3994,8		
9	81,5			9	40,7			9	84,1		
10	68,6			10	27,6			10	72,2		
11	55,1			11	14,6			11	59,8		
12	41,1			12	00,8			12	48,3		
				13	486,8			13	34,1		
				14	70,6			14	20,5		
								15	05,0		
								16	888,3		
								17	72,6		

Tableau III *(suite 1)*

Bande (0,5), $\lambda = 2\,604$ Å Origine estimée à 38 392,0 cm^{-1}				Bande (0,6), $\lambda = 2\,761$ Å Origine estimée à 36 205,2 cm^{-1}			
K″	Br.P	Br.R	K″	K″	Br.P	Br.R	K″
		38397,5	2-4			36211,2	2-4
		93,1	6			07,0	6
1	38389,0	89,0	7	1	36199,4	199,4	8
2	84,1	84,1	8	2	96,8		
3	78,8	78,8	9	3	90,7		
4	71,5	74,3	10		84,4	88,4	10
5	63,7	66,4	11	5	77,4	81,5	11
6	55,4	58,6	12	6	69,4	73,9	12
7	45,9	49,2	13	7	60,8	65,1	13
8	35,7	39,5	14	8	51,0	56,2	14
9	24,9	28,9	15	9	40,3	45,9	15
10	13,9	17,6	16	10	28,3	34,8	16
11	00,0	04,9	17	11	15,5	22,0	17
12	287,0	291,8	18	12	02,4	10,0	18
13	71,2			13	087,6	095,3	19
14	55,8	61,8	20	14	72,5	81,2	20
15	39,6			15	56,5		
16	22,0			16	39,4	48,9	22
17	04,1			17	21,8		
18	185,1			18	03,1		
19	64,7			19	5982,6		
20	43,0			20	62,8		
21	21,9			21	41,7		
22	00,0			22	20,0		
23	075,0			23	896,9		
24	51,4			24	72,6		
				25	47,8		
26	7998,5			26	24,0		

Tableau III *(suite 2)*

Bande (1,4), $\lambda = 2\,378$ Å Origine estimée à 42 040,6 cm^{-1}				Bande (1,5), $\lambda = 2\,510$ Å Origine estimée à 39 826,2 cm^{-1}				Bande (1,7), $\lambda = 2\,817$ Å Origine estimée à 35 480,8 cm^{-1}			
K″	Br.P	Br.R	K″	K″	Br.P	Br.R	K″	K″	Br.P	Br.R	K″
		42 046,0	2-4			39 831,7	2			35 486,9	2-4
		42 040,2	6							35 481,3	6
1	42 035,8			1	39 823,4			1	35 478,0		
2	31,8			2	18,6			2	74,7	35 474,7	8
3	25,5			3	12,2			3	69,2		
4	18,8			4	05,8			. . . . .	(1)		
5	11,6			5	798,5			. . . . .			
6	02,7			6	90,1			6	45,2		
7	1 993,4			7	80,0			7	35,8		
8	82,8			8	69,8			8	26,1		
9	70,6			9	57,2			9	15 2		
10	58,0			10	45,5			10	03,9		
11	44,0			11	31,5			11	394,1		
12	30,3			12	17,9			12	79,2		
13	13,5			13	02,1						
14	897,3			14	687,1						
15	81,3			15	69,8						
16	60,6			16	50,6						
				17	32,5						
				18	12,6						

(1) Raies superposées à bande (3,0) au deuxième système positif.

Tableau III *(suite 3)*

Bande (1,8), $\lambda = 2\,997$ Å Origine estimée à 33 352,0 cm^{-1}				Bande (1,9), $\lambda = 3\,198$ Å Origine estimée à 31 252,0 cm^{-1}				Bande (1,10), $\lambda = 3\,425$ Å Origine estimée à 29 181,2 cm^{-1}			
K″	Br.P	Br.R	K″	K″	Br.P	Br.R	K″	K″	Br.P	Br.R	K″
		33 358,3	2-4			31 258,5	2-4			29 187,9	2-4
		33 355,1	6			31 255,1	6			29 185,5	6
1	33 348,0			1	31 250,0	31 250,0	8	1	29 180,2	29 180,2	8
2	43 4			2	44,3			2	74,5		
3	38,8			3	39,1			3	69,4		
4	32,5			4	31,0			4	63,7		
5	24,8			5	26,3			5	57,8		
6	17 4			6	18,7			6	48 8		
7	08,3			7	09,8			7	40,3		
8	299,3			8	01,1			8	31,7		
9	88 0			9	190,4			9	21,7		
10	77,1			10	79,8			10	10,8		
11	64,7			11	67,9			11	00,0		
12	52,5			12	55,0			12	087,5		
13	38,9			13	42,3			13	74,0		
14	24,0			14	28,0			14	61,3		
15	07,6			15	13,7			15	45,8		
16	192,0			16	098,4			16	31,2		
17	73,8			17	80,3			17	15,7		
18	56,5			18	63,3			18	8 998,7		
19	38,9			19	44,1			19	81,5		
20	17,8			20	26,5			20	62,4		
				21	05,7			21	42,4		
				22	0985,3			22	24,8		
								23	05,2		

L'origine de chaque bande a été estimée en construisant les paraboles de Fortrat et en les extrapolant pour $K'' = o$. On sait qu'en réalite ce sont les nombres d'ondes des origines de chaque bande et non ceux des têtes, qui doivent être reliés par une formule faisant intervenir les termes de vibration des deux états supérieur et inférieur du système ; en fait ici, la différence entre les nombres d'ondes de l'origine et de la tête varie assez peu avec le nombre quantique de vibration ; aussi la formule que j'ai donnée convient-elle pour représenter avec une assez bonne approximation les origines des bandes en prenant pour le terme constant la valeur 49 756,5 cm^{-1}. Le tableau IV permet de comparer les nombres d'ondes ainsi calculés aux valeurs expérimentales.

Tableau IV

v''	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$v' = o$									
ν (o)	42 851,2	40 607,6	38 392,0	36 205,2	34 048,2				
ν (c)	42 851,0	40 607,0	38 391,8	36 205,5	34 048,2				
$v' = 1$									
ν (o)		42 040,6	39 826,2		35 480,8	33 352,0	31 252,0	29 181,2	
ν (c)		42 039,6	39 824,4		35 480,8	33 352,3	31 252,7	29 182,0	

ν : nombres d'ondes observés (o) et calculés (c) en cm^{-1}.

Calcul des constantes de rotation des états $A^3\Sigma_u$ et $X^1\Sigma_g$. — Les relations de combinaison permettent de déduire de ces données les valeurs des constantes de rotation des deux états $A^3\Sigma_u$ et $X^1\Sigma_g$. Le nombre d'ondes de la raie, qui correspond à une transition entre un niveau de rotation supérieur de quantum $(K \pm 1)$ et un niveau de rotatiou inférieur de quantum K, est donné par l'expression :

$$\nu = \nu_0 - (B'_v + B''_v)K + (B'_v - B''_v)K^2 = \nu_0 + P(K), \qquad (1)$$

si la raie fait partie d'une branche P, et :

$$\nu = \nu_0 + (B'_v + B''_v)(K + 1) + (B'_v - B''_v)(K + 1)^2 = \nu_0 + R(K) \quad (2)$$

si la raie fait partie d'une branche R (23). B'_v et B''_v sont des constantes moléculaires ne dépendant que des niveaux de vibration supérieur et inférieur de la molécule.

On déduit de ces relations :

$$R(K) - P(K) = B'_v(4K + 2).$$

Par suite, la moyenne des rapports $\frac{R(K) - P(K)}{4K + 2}$ nous donne la valeur de la constante de rotation B'_v relative au niveau supérieur de nombre quantique de vibration v.

On trouve de même :

$$R(K - 1) - P(K + 1) = B''_v(4K + 2).$$

La moyenne des rapports $\frac{R(K - 1) - P(K + 1)}{4K + 2}$ nous permet de calculer la constante de rotation B''_v de l'état inférieur.

Les tableaux V et VI rassemblent les valeurs ainsi obtenues pour les bandes (0,5) et (0,6), les seules pour lesquelles on puisse appliquer les relations de combinaison. A part les premiers rapports, qui sont moins exacts, car les premières raies de rotation de la branche R sont trop serrées pour que les mesures soient précises, on trouve des résultats cohérents.

La valeur des rapports $\frac{R(K) - P(K)}{4K + 2}$ doit être la même pour les deux bandes (0-5) et (0-6), puisqu'elles correspondent à la même progression $v' = 0$. On trouve comme moyenne 1,441 dans le cas de la bande (0-5), et 1,438 pour la bande (0-6). Nous prendrons donc :

$$B'_0 = 1{,}439$$

comme constante de rotation du niveau $v' = 0$ de l'état $A^3\Sigma_u$.

Nous déduisons de la valeur moyenne des deux rapports $\frac{R(K - 1) - P(K + 1)}{4K + 2}$ les deux valeurs de la constante de rotation de l'état inférieur $X^1\Sigma_g$:

$$B''_5 = 1{,}898 \quad \text{et} \quad B''_6 = 1{,}879.$$

Si nous admettons que la loi de variation de la constante B_v en fonction du quantum v de vibration est une loi linéaire de la forme :

$$B_v = B_e - \alpha(v + 1/2) \qquad (23)$$

nous pourrons déduire de nos mesures une valeur approchée de la constante α, soit ici :

$$\alpha'' = 0{,}019,$$

ce qui conduit à :

$$B''_0 = 1{,}898 + 0{,}095 = 1{,}993$$

et

$$B''_e = 2{,}003.$$

Tableau V

$R(K) - P(K)$			$\frac{R(K) - P(K)}{4K + 2}$		
K	0-5	0-6	K	0-5	0-6
10	60,4	60,1	10	1,438	1,431
11	66,4	66,0	11	1,443	1,434
12	71,6	71,5	12	1,431	1,430
13	78,0	77,5	13	1,444	1,435
14	83,7	83,7	14	1,443	1,443
15	89,3	89,4	15	1,441	1,442
16	95,6	95,4	16	1,448	1,445
17	100,8	100,2	17	1,440	1,431
18	106,7	106,9	18	1,442	1,444
19		112,7	19		1,444
20	118,8	118,4	20	1,447	1,443
21			21		
22		128,9	22		1,432

Tableau VI

$R(K - 1) - P(K + 1)$			$\frac{R(K - 1) - P(K + 1)}{4K + 2}$		
K	0-5	0-6	K	0-5	0-6
11	87,3	86,0	11	1,898	1,869
12	95,2	93,9	12	1,903	1,878
13	102,8	101,4	13	1,904	1,880
14	109,6	108,6	14	1,890	1,883
15	117,5	116,8	15	1,895	1,887
16	124,8	124,1	16	1,891	1,880
17	132,5	131,7	17	1,893	1,881
18	140,2	139,4	18	1,895	1,883
19	148,8	147,2	19	1,908	1,887
20		153,6	20		1,874
21		161,2	21		1,875

La précision des mesures est de l'ordre de $\pm$ 0,010 ; elle doit être inférieure à celle des mesures de Watson et Koontz (24), qui ont déterminé la même constante de rotation à partir de la structure fine des bandes de Lyman-Birge et Hopfield, bandes que l'on peut obtenir avec une intensité plus grande que celle des bandes de Vegard-Kaplan. Ces auteurs trouvent :

$$B''_0 = 1{,}998 \pm 0{,}002$$
$$\alpha'' = 0{,}018.$$

Rasetti (25) avait lui-même obtenu à partir du spectre de rotation Raman la valeur :

$$B''_0 = 1{,}992 \pm 0{,}005\ (*).$$

Il n'est pas possible de déterminer par la même méthode la constante de rotation B'_1 du niveau $v' = 1$ de l'état $A^3\Sigma_u$; car la branche R n'a pu être observée en raison de sa faible intensité dans aucune bande de cette progression, et par suite les différences de termes de rotation ne peuvent être calculées. Néanmoins, on parvient à déterminer B'_1 en cherchant à représenter par une formule telle que (1), les valeurs expérimentales des fréquences des raies de chaque bande et en utilisant les constantes de rotation du niveau $X^1\Sigma_g^-$ déduites de la progression $v' = 0$. La moyenne des valeurs ainsi calculées est :

$$B'_1 = 1{,}424 \pm 0{,}002.$$

Le tableau VII permet de comparer, pour trois bandes, les fréquences expérimentales et les fréquences calculées ; dans le tableau VIII sont rassemblées les valeurs de B'_1 déduites des différentes bandes.

Des valeurs de B'_0 et B'_1, on déduit $\alpha' = 0{,}015$ et par suite :

$$B'_e = 1{,}446$$

avec une erreur possible de $\pm$ 0,008. Cette valeur est en bon accord avec celle de Naude (27), fournie par l'étude du premier système positif $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u$:

$$\alpha' = 0{,}013, \qquad B'_e = 1{,}440.$$

Les constantes de rotation s'obtiennent évidemment de manière plus précise en s'adressant aux systèmes de bandes qui, par suite de leur forte intensité relative, peuvent être étudiés avec une plus grande

(*) Gaydon (26) conteste les valeurs données par Watson et Koontz pour l'état supérieur $a'^1\Pi_u$ des bandes de Lyman-Birge et Hopfield, qu'il trouve trop fortes ; mes résultats comparés à ceux de Rasetti, semblent indiquer également que la valeur donnée par ces auteurs pour le niveau inférieur serait un peu trop élevée.

TABLEAU VII

Bande (1,4)			Bande (1,5)			Bande (1,9)		
K	ν (obs.)	ν (calc.) $\begin{cases} B' = 1\,425 \\ B'' = 1{,}917 \end{cases}$	K	ν (obs.)	ν (calc.) $\begin{cases} B' = 1{,}424 \\ B'' = 1{,}898 \end{cases}$	K	ν (obs.)	ν (calc.) $\begin{cases} B' = 1{,}422 \\ B'' = 1{,}822 \end{cases}$
1	42 035,8	36,8	1	39 823,4	22,4	1	31 250,0	48,2
2	31,8	32,0	2	18,6	17,7	2	44,3	43,8
3	25,5	26,1	3	12,2	12,0	3	39,1	38,6
4	18,8	19,4	4	05,8	05,4	4	31,0	32,5
5	11,6	11,7	5	798,5	97,9	5	26,3	25,8
6	02,7	02,9	6	90,1	89,4	6	18,7	18,1
7	1 993,4	93,2	7	80,0	79,9	7	09,8	09,7
8	82,8	82,5	8	69,8	69,5	8	01,1	00,4
9	70,6	70,7	9	57,2	58,0	9	190,4	90,5
10	58,0	58,0	10	45,5	45,6	10	79,8	79,5
11	44,0	43,5	11	31,5	32,4	11	67,9	67,9
12	30,3	29,7	12	17,9	18,1	12	55,0	55,4
13	13,5	14,1	13	02,1	03,0	13	42,3	42,2
14	897,3	97,4	14	687,1	87,1	14	28,0	28,1
15	81,3	79,8	15	69,8	69,9	15	13,7	13,3
16	60,6	61,0	16	50,6	51,9	16	098,4	97,6
			17	32,5	33,8	17	80,3	81,2
			18	12,6	12,8	18	63,3	64,0
						19	44,1	46,0
						20	26,5	27,1

TABLEAU VIII

Bande	1-4	1-5	1-7	1-8	1-9	1-10
B_1' (cm^{-1})	1,425	1,424	1,424	1,423	1,422	1,423

dispersion. Les mesures actuelles portant sur les bandes de Vegard-Kaplan ne permettent pas de calculer les coefficients des termes en K^3 et en K^4 de la formule générale $\nu = f(K)$, donnant la fréquence d'une raie en fonction du quantum de rotation. Mais les valeurs numériques obtenues confirment l'identification des niveaux supérieur et inférieur des bandes de Vegard-Kaplan avec les niveaux électroniques $A^3\Sigma_u$ et $X^1\Sigma_g$.

En réalité, on devrait prévoir théoriquement, pour une transition $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, quatre branches et non deux, une branche P, une branche R,

une branche ^{P}Q et une branche ^{R}Q. L'énergie de rotation d'un état de triplet peut se mettre sous la forme :

$$\frac{Er}{hc} = F(K) = f(K, J-K) + B_v K(K+1) + D_v K^2(K+1)^2 + \ldots,$$

la fonction $f(K, J-K)$ ayant une valeur différente pour les trois composantes du triplet. Lorsqu'il s'agit d'un niveau 3Σ. Kramers (28) a montré que cette fonction prenait les valeurs suivantes :

$f_1(K, J-K) = K\left(\gamma - \frac{2\varepsilon}{2K+3}\right)$ pour la composante $J = K+1$.
$f_2(K, J-K) = -\gamma + 2\varepsilon$ pour la composante $J = K$.
$f_3(K, J-K) = -(K+1)\left(\gamma + \frac{2\varepsilon}{2K-1}\right)$ pour la composante $J = K-1$.

Les valeurs des constantes γ et ε données par Naude (27) sont les suivantes :

$$\gamma = -0{,}003, \qquad \varepsilon = -0{,}433.$$

Pour la branche P et la branche R de la transition $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, on a $J = K$; les formules sont donc les mêmes que pour une transition $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ au terme constant $-0{,}87$ cm^{-1} près. La séparation des composantes du triplet est donnée par :

$$\Delta F_{21}(K) = f_2(K, J-K) - f_1(K, J-K)$$
$$\Delta F_{23}(K) = f_2(K, J-K) - f_3(K, J-K).$$

Lorsque K varie de 2 à 25, $\Delta F_{21}(K)$ varie de $-1{,}1$ à $-1{,}2$ cm^{-1} et $\Delta F_{23}(K)$ de $-1{,}7$ à $-1{,}3$ cm^{-1}.

Ainsi, en réalité, chaque raie pourrait être un doublet très serré correspondant d'une part aux deux branches P et ^{P}Q, et d'autre part aux deux branches R et ^{R}Q. La différence de longueur d'onde des composantes de ce doublet serait d'environ 0,1 Å pour la bande $\lambda = 2761$ Å, ce qui correspond à la limite de résolution du spectrographe Toutefois, les raies sont très fines et bien symétriques; il faudrait donc que les deux composantes aient même intensité, sinon il apparaîtrait une dissymétrie, ou, ce qui paraît plus probable, que les branches ^{R}Q et ^{P}Q soient beaucoup trop faibles pour être visibles sur les spectrogrammes.

Répartition des intensités des composantes de rotation d'une bande du système. Température d'émission de la source. — J'ai déterminé les intensités relatives des composantes de rotation des bandes $\lambda = 2604$ et $\lambda = 2761$ Å, pour la branche P; car les raies de la branche R sont trop faibles pour que les mesures puissent se faire après quelque précision.

On sait que les molécules non excitées d'un gaz en équilibre ther-

mique se répartissent entre les divers niveaux de rotation suivant une fonction exponentielle de la température; cette propriété est conservée pour les molécules excitées pourvu que l'énergie de rotation ne se trouve pas modifiée dans les conditions d'excitation utilisées; tel est le cas de l'excitation thermique ou celui de l'excitation par choc électronique, par exemple. Cependant, il peut se faire, dans le cas de modes d'excitation complexes faisant intervenir des chocs avec des particules lourdes ou bien des dissociations moléculaires, que la répartition des niveaux de rotation soit très différente de la répartition thermique. La température de la source que l'on peut déduire de la distribution spectrale énergétique de son rayonnement est alors très différente de la température réelle et il est impossible de définir une température d'émission à partir des seules données spectroscopiques.

Le nombre des molécules qui se trouvent, à la température T, au niveau de rotation de quantum J de l'état de vibration inférieur est proportionnel d'une part au facteur de Boltzmann $e^{-E/kT}$, où E est l'énergie de rotation et k la constante moléculaire des gaz, et d'autre part au poids statistique du niveau correspondant, qui d'après la théorie quantique a ici pour valeur $2J + 1$.

$$N_J \sim (2J + 1)e^{-E/kT}.$$

L'énergie de rotation est de la forme

$$E = BJ(J + 1) \times hc$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et B la constante de rotation du niveau de vibration considéré (29).

En réalité, le calcul complet montre que l'intensité de la raie considérée fait intervenir les poids statistiques des deux états supérieur et inférieur, si bien que l'on doit remplacer $(2J + 1)$ par la moyenne des poids statistiques des deux états $(J' + J'' + 1)$. On obtient finalement pour l'intensité d'une raie de rotation en émission, l'expression suivante :

$$I = C^{te} \times (J' + J'' + 1)e^{-B'J'(J'+1)\frac{ch}{kT}};$$

car en émission, c'est la répartition thermique au niveau supérieur qui doit intervenir. On peut remplacer ici le quantum J par le quantum K, qui lui est égal; nous écrirons alors l'expression précédente sous la forme :

$$\log_e \frac{I}{K' + K'' + 1} = \log_e C - \frac{B'K'(K' + 1)ch}{kT}.$$

Les courbes obtenues en portant en ordonnées $\log \frac{I}{K' + K'' + 1}$ et en abscisses $K'(K' + 1)$ sont des droites, dont la pente permet de calculer la température d'émission. Les raies successives, correspondant

aux valeurs paires et impaires de K, ont une intensité alternativement faible et forte, comme on le voit sur l'enregistrement microphoto-

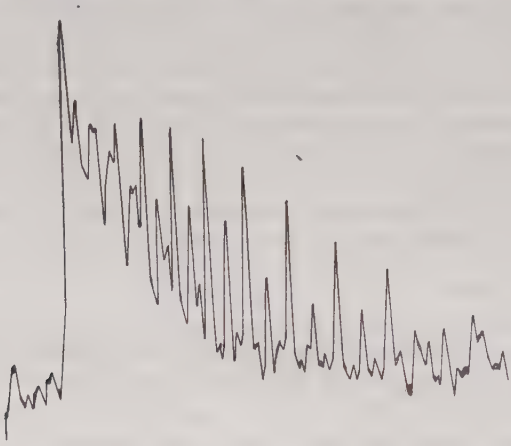


Fig. 5. — Enregistrement microphotométrique de la bande $\lambda = 2\,761$ Å du système de Vegard-Kaplan.

métrique de la bande 2 761 Å (fig. 5). On obtient alors pour chaque branche P deux droites parallèles. La figure 6 représente les droites

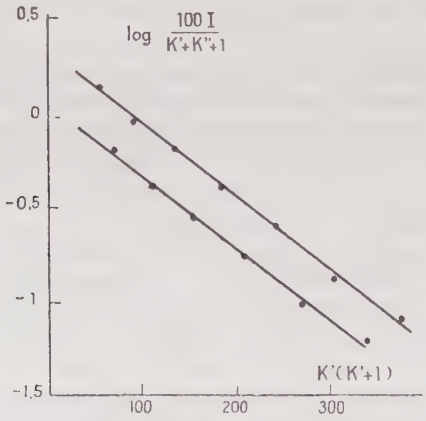


Fig. 6. — Courbes donnant $\log \frac{100\ I}{K' + K'' + 1}$ en fonction de $K'(K' + 1)$ pour la bande $\lambda = 2\,761$ Å

relatives à la bande précitée. Les valeurs de la température obtenues par cette méthode sont consignées dans le tableau IX.

Tableau IX

Mesure	Bande 2 604 Å		Bande 2 761 Å				
			Cliché 1		Cliché 2		Cliché 3
	Raies fortes	Raies faibles	Raies fortes	Raies faibles	Raies fortes	Raies faibles	Raies fortes
Température en °K	232	234	240	234	245	232	238

Les valeurs sont très concordantes et la température d'émission peut être prise égale à :

$$237° \text{ K} \pm 6°\text{K}, \text{ soit } -36° \text{ C}.$$

Or, dans ces expériences, le tube était refroidi par la neige carbonique ; la température ainsi calculée est donc voisine de la température réelle du gaz, et par suite la répartition entre les niveaux de rotation dans l'état superieur s'écarte peu d'une répartition thermique, ce qui paraît tout à fait normal, puisque le niveau $A^3\Sigma_u$ est un niveau métastable, donc de grande durée de vie ; la molécule doit alors, avant d'émettre, subir un grand nombre de chocs, lorsque la pression du gaz est élevée.

J'avais également appliqué la méthode de Knauss et Mac Cay (30), pour déterminer la température de la source ; elle consiste à chercher le point de rencontre des courbes donnant l'intensité en fonction du nombre d'ondes $I = f(\nu)$, pour les branches R et P. On peut déduire facilement la température T de l'abscisse et de l'ordonnée de ce point de rencontre. Le calcul fait pour la bande $\lambda = 2\,761$ Å donne $T = 236°$ K, en excellent accord avec les valeurs obtenues par la première méthode.

On peut déduire des courbes de la figure 6 le rapport des intensités des raies faibles et des raies intenses, compte tenu de la variation de l'intensité en fonction du nombre quantique. Les résultats obtenus sont les suivants (tableau X) :

Tableau X

Mesure	Bande $\lambda = 2\,604$ Å	Bande $\lambda = 2\,761$ Å		Moyenne
		1re Mesure	2e Mesure	
$\frac{\text{I faible}}{\text{I forte}}$	0,50	0,52	0,54	0,52

Aux erreurs d'expériences près, 5 o/o environ, on peut donc dire que ce rapport est égal à 1/2; ces résultats sont en accord avec ceux de Wulf et Melvin (3) et s'expliquent par le fait que le noyau N_{14} possède deux unités de spin ($I = 1$). Le rapport théorique des poids statistiques des niveaux faibles et des niveaux forts, dans un état électronique donné, est en effet représenté par l'expression :

$$\frac{I}{I+1},$$

lorsqu'il s'agit d'une molécule formée de deux atomes identiques. Dans le cas de l'azote, ce rapport est égal à :

$$\frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}.$$

C'est bien la valeur trouvée expérimentalement, puisque le rapport des poids statistiques est égal à celui des intensités des raies faibles et des raies fortes, pour une même valeur du quantum de rotation.

Comparaison des intensités des bandes des progressions $v' = 0$ et $v' = 1$. — Lorsque le nombre de molécules $N_{x'}$ se trouvant dans chaque niveau de vibration v' de l'état électronique initial correspond à l'équilibre thermique à la température T, on peut écrire l'équation suivante :

$$N_{v'} = N.e^{-[\omega'_e(v'+1/2) - x'_e\omega'_e(v'+1/2)^2]\frac{hc}{kT}},$$

ou encore :

$$\frac{kT}{hc}\log_e \frac{N}{N_{v'}} = \omega'_e(v' + 1/2) - x'_e\omega'_e(v' + 1/2)^2;$$

(ω'_e et $x'_e\omega'_e$ sont les constantes de vibration au niveau v' de l'état initial).

Pour les niveaux $v' = 0$ et $v' = 1$ de l'état $A^3\Sigma$, on trouve :

$$1{,}6083\,T \log \frac{N_0}{N_1} = 1460{,}39 - 2 \times 13{,}93. \qquad (1)$$

Le rapport $\frac{N_0}{N_1}$ peut se déduire de la somme, pour l'ensemble des bandes d'une progression, des rapports $\frac{I}{\nu^4}$ de l'intensité de chaque bande à la quatrième puissance de sa fréquence. Je n'ai pu toutefois mesurer avec une précision suffisante que les intensités des bandes (0,5), (0,6), (1,7) et (1,8); la formule ne permet-elle donc pas de déterminer la température effective de la source.

Mais l'intensité d'une bande donnée est également proportionnelle à la probabilité P^2 de transition du niveau v' de l'état supérieur au niveau v'' de l'état inférieur. Cette probabilité peut être calculée en utilisant les formules déduites par Hutchisson (31) de la mécanique quantique et appliquées par Langstroth (32) au second groupe positif. L'intensité des bandes d'une même progression est directement proportionnelle au produit v^4P^2 et en comparant les intensités des bandes (0,5), (0,6) et (0,7) on peut se rendre compte si les calculs sont applicables au niveau $v' = 0$. On verra d'autre part que le rapport des intensités des bandes d'une même progression ne dépend ni de l'intensité du courant ni de la tension, ce qui est la condition essentielle de l'application d'un tel procédé de calcul.

Tableau XI

Bande	(0,5)	(0,6)	(0,7)
Intensité exp.	0,88	1,00	1,00
Intensité calc.	0,98	1,00	0,93

Le tableau XI montre que la concordance n'est qu'approchée. Hutchisson avait déjà fait remarquer que les résultats du calcul ne sont en excellent accord avec l'expérience que pour les niveaux de vibration inférieurs, car l'hypothèse de l'oscillateur harmonique qu'il a dû faire devient trop grossière quand le quantum de vibration est élevé.

En prenant pour T la température de la source déterminée par l'étude de la structure de rotation d'une bande, l'expression (1) nous donne le rapport N_0/N_1 ; les formules de Hutchisson nous permettent de calculer P^2 ; on obtient alors pour le rapport des intensités des bandes $\lambda = 2\,997$ Å et $\lambda = 2\,935$ Å la valeur $2{,}3.10^{-5}$, au lieu de la valeur expérimentale : 0,30 et pour les bandes $\lambda = 3\,198$ Å et $\lambda = 2\,935$ Å : 5.10^{-7}, au lieu de 0,20. Ces résultats montrent de façon manifeste que la répartition des niveaux de vibration n'est pas une répartition thermique. C'est également la conclusion à laquelle était parvenue Mme Herman (33), lorsque les bandes de Vegard-Kaplan étaient excitées dans des conditions différentes de celles qui ont été réalisées ici.

§ III. — La raie interdite de l'atome d'azote N I(4S-2P)

Observations antérieures. — Kaplan (34) a observé en 1938, dans le spectre de postluminescence de l'azote sous une pression supérieure à 10 mm. de mercure, en même temps que les bandes $A \rightarrow X$ une raie intense de longueur d'onde approchée $\lambda = 3\,471$ Å ; il suggéra alors qu'il pouvait s'agir de la raie interdite de l'atome d'azote N I(4S-2P). En 1939, de nouvelles mesures plus précises permettaient à Kaplan de donner pour cette nouvelle raie la longueur d'onde corrigée $\lambda = 3\,466{,}3$ Å en parfait accord avec la valeur calculée théoriquement par Bowen pour la raie interdite, soit $\lambda = 3\,466{,}4$ Å ; l'identification de la nouvelle raie ne pouvait alors plus faire de doute. Depuis, Bernard (35) a observé dans le spectre des aurores boréales la présence d'une raie de longueur d'onde $\lambda = 3\,466{,}5 \pm 0{,}5$ Å et a pu établir définitivement la présence de la raie N I(4S-2P) dans le spectre des aurores.

Nouvelles observations (36). — La raie interdite est excitée avec une forte intensité dans l'effluve à travers l'azote, à la pression atmosphérique. Le spectre 3 permet de comparer les intensités respectives de la bande $\lambda = 3\,425$ Å du système de Vegard-Kaplan et de la raie interdite. J'ai mesuré sa longueur d'onde avec une précision meilleure qu'elle ne l'avait été jusqu'ici et la valeur moyenne des mesures faites sur cinq clichés donne la longueur d'onde :

$$\lambda = 3\,466{,}63 \pm 0{,}05 \text{ A.}$$

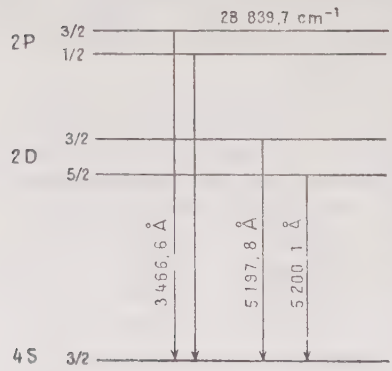


Fig. 7. — Schéma des niveaux de l'atome azote.

Le schéma énergétique de l'atome d'azote montre qu'immédiatement au-dessus du niveau fondamental 4S, il existe deux niveaux métastables, 2D et 2P ; chacun de ces niveaux est en réalité double (cf. fig. 7). D'après les calculs récents d'Edlen (37), le niveau $2P_{3/2}$ se trouverait à 28 839,7 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental ; or le niveau $2P_{1/2}$ est, suivant Stepanoff (38) à 2,16 cm^{-1} au-dessous du premier, ce qui donnerait pour longueurs d'onde des

deux composantes du doublet qui constitue en réalité la raie interdite ; 3 466,45 Å et 3 466,71 Å, soit pour le milieu du doublet 3 466,58 Å. La dispersion utilisée (16 Å par mm.) ne permet pas de séparer les deux composantes et par suite de reconnaître si la raie observée est une raie unique ou un doublet ; dans ce dernier cas, c'est vraisemblablement le centre de gravité du doublet qui a été pointé.

§ IV. — Influence des conditions d'excitation sur l'intensité des bandes de Vegard-Kaplan et de la raie interdite

Influence de la tension aux bornes du tube et de l'intensité du courant. — J'ai fait varier la tension aux bornes du tube de 5 000 à

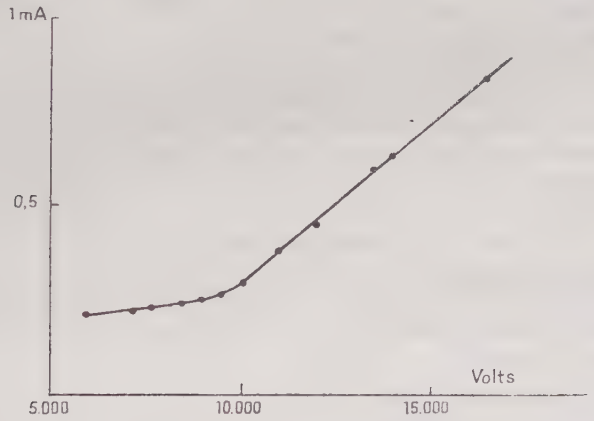


Fig. 8. — Courbe donnant l'intensité du courant en fonction de la tension aux bornes du tube à décharge.

16 500 V. ; l'intensité du courant passe alors de 0,2 à 0,9 mA. La tension était mesurée à l'aide d'un voltmètre électrostatique et l'intensité du courant était déduite de la différence de potentiel mesurée aux bornes d'une résistance de 1 mégohm disposée en série avec le tube à décharge. Jusqu'à 9 000 V. l'intensité du courant est sensiblement proportionnelle à la tension et le tube joue le rôle d'un simple condensateur de capacité :

$$C = \frac{I_e}{V_{e\omega}} \simeq 10^{-4}\,\mu F,$$

valeur en bon accord avec celle que l'on peut calculer à partir des dimensions du tube. Si l'on augmente la tension, l'intensité croît alors rapidement et la luminescence du gaz devient appréciable ; il se produit une ionisation du gaz et le courant de conduction se superpose au courant initial pour devenir rapidement prépondérant. Au-dessus de 9 800 V., il est sensiblement proportionnel à la tension, comme le montre le graphique de la figure 8, qui représente la caractéristique volts-ampères du tube à décharge.

Des spectrogrammes ont été enregistrés pour différentes tensions ; certains ont été reproduits sur la figure 4 de la planche I ; comme on pouvait le prévoir, l'intensité du spectre de l'azote croît en même temps que le courant d'excitation ; mais l'intensité des bandes de Vegard-Kaplan augmente moins vite que celle des bandes du deuxième système positif. On peut s'en rendre compte en examinant le tableau XII, qui donne le rapport des intensités de la bande $\lambda = 2\,977$ Å du deuxième système positif et de la bande $\lambda = 2\,935$ Å du système $A \rightarrow X$ pour quatre valeurs différentes du courant de décharge.

Tableau XII

Tension aux bornes (volts)	10 000	11 000	13 500	16 500
Intensité du courant (milliampères). .	0,29	0,38	0,60	0,85
Rapport des intensités $\frac{I_{2\,977}}{I_{2\,935}}$	6,5	11	20	37

Par contre l'évolution de la raie N1(4S-2P) est exactement la même que celle des bandes de Vegard-Kaplan. Dans le tableau XIII sont représentées les intensités respectives de la bande $\lambda = 2\,761$ Å et de la raie interdite pour différentes valeurs de l'intensité du courant. On a pris arbitrairement égales à 1 les intensités de la bande et de la raie pour un courant de 0,85 mA.

Tableau XIII

Tension (volts)	9 000	10 000	11 000	13 500	16 500
Courant (mA)	0,25	0,29	0,38	0,60	0,85
Intensité Bande 2 761 A	0	0,02	0,12	0,79	1,00
Intensité Raie Ni(4S-2P)	0	0,02	0,14	0,80	1,00

Le rapport des intensités des bandes d'une même progression ne dépend ni de la tension aux bornes ni de l'intensité du courant. Le tableau XIV donne les valeurs des intensités des bandes $\lambda = 2\,935$ Å (0,7). $\lambda = 2\,761$ Å (0,6), $\lambda = 2\,997$ Å (1,8) et $\lambda = 3\,198$ Å (1,9), en prenant pour chaque bande, comme unité d'intensité, celle qui correspond à une intensité de courant de 0,85 mA. La troisième ligne du tableau contient les valeurs du rapport des intensités des deux bandes (0,6) et (0,7) : on peut se rendre compte qu'il reste constant, à la précision des mesures près.

Tableau XIV

Intensité du courant (mA)	0,27	0,34	0,60	0,85	Moyenne
Intensité Bande (0,6)	0,02	0,12	0,79	1,00	
Intensité Bande (0,7)	0,02	0,11	0,80	1,00	
$\frac{\text{Int. (0,7)}}{\text{Int. (0,6)}}$	1,02	0,98	1,02	1,00	1,00
Intensité Bande (1,8)	—	0,05	0,72	1,00	
Intensité Bande (1,9)	—	0,05	0,67	1,00	

L'examen des nombres contenus dans le tableau XIV montre que l'intensité des bandes provenant du niveau $v' = 1$ croît plus rapidement que celle des bandes $v' = 0$ lorsqu'on augmente l'intensité du courant.

Influence de la pression. — Si l'on diminue la pression à partir de la pression atmosphérique, le système des bandes de Vegard-Kaplan devient progressivement de moins en moins intense et les bandes ne sont plus visibles sur les spectrogrammes lorsque la pression atteint quelques millimètres de mercure (pour une intensité de courant de 0,7 mA et un temps de pose de l'ordre de quatre heures). La luminescence gagne alors l'ensemble du tube et prend une teinte rose violacé ; son aspect rappelle celui d'un tube de Geissler rempli d'azote. Le régime de décharge s'est donc totalement modifié ; au régime d'effluve a succédé un régime de décharge haute fréquence à basse pression ; le spectre est alors caractérisé, en particulier, par la présence du système négatif de l'azote.

Cette disparition des bandes de Vegard-Kaplan, quand on abaisse la pression, est en désaccord avec les expériences de Mme et L. Herman (39) qui signalent la présence de ces bandes dans toutes les conditions de pression ; il faut toutefois remarquer que ces expérimentateurs ont opéré avec un tube à électrodes, la source qu'ils emploient est certainement plus lumineuse que la mienne. D'ailleurs, dans mon dispositif, l'influence des parois devient très importante aux faibles pressions, et les molécules métastables peuvent facilement perdre leur énergie d'excitation par choc contre les parois du tube. Il n'est donc pas étonnant que les bandes $A \rightarrow X$ ne soient plus visibles dans ces conditions. Je n'ai observé aucune modification des intensités relatives des bandes (0,5) et (0,6), lorsque la pression varie, alors que Mme Herman signalait, aux basses pressions, un renforcement de l'intensité de la bande (0,5) (dû peut-être à une perturbation ou à une superposition). Par contre, il apparaît, pour une pression voisine de 2 mm. de mercure, une bande fine, dégradée vers le rouge, dont l'arête a pour longueur d'onde $\lambda = 2\,603{,}30$ Å et qui doit vraisemblablement être regardée comme distincte de la bande (0,5) du système de Vegard-Kaplan (1).

L'évolution de la raie N1(4S-2P) en fonction de la pression ne diffère pas de celle des bandes de Vegard-Kaplan. Le tableau XV donne les intensités respectives de la bande $\lambda = 3\,425$ Å et de la raie interdite pour différentes pressions, en prenant pour unités les intensités de la raie ou de la bande à la pression de 634 mm. de mercure.

(1) Gaydon (26) a récemment signalé l'existence de cette bande et la rattache à un nouveau système $^1\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Pi_u$ de la molécule d'azote.

Pour des pressions de l'ordre de quelques millimètres de mercure, il apparaît de nouvelles bandes qui recouvrent partiellement la raie interdite, ce qui rend toute mesure illusoire. On voit néanmoins que l'influence de la pression est la même, aux erreurs d'expérience près, sur les bandes A → X et sur la raie N1(4S-2P).

Tableau XV

Pression (mm. de mercure)	634	245	115	43	18	4
Intensité Bande $\lambda = 3\,425$ Å	1,00	0,51	0,20	0,18	0,06	—
Intensité Bande $\lambda = 3\,466$ Å	1,00	0,55	0,21	0,18	non mesurable	—

Influence de la vapeur de mercure sur l'émission des bandes de Vegard-Kaplan et de la raie interdite de l'azote. — Lorsqu'on utilise le premier dispositif expérimental dans lequel le tube à décharge fait partie de l'installation où s'effectue la purification du gaz, il n'est possible de réduire la pression de la vapeur de mercure à une valeur suffisamment faible qu'en maintenant le tube, pendant la décharge, dans la neige carbonique ; le gaz entraîne de la vapeur de mercure en passant dans les barboteurs, et les « pièges » ne suffisent pas à l'éliminer entièrement. Si l'on ne prend aucune précaution, les spectrogrammes laissent apparaître le spectre de raies et de bandes du mercure ainsi que le deuxième système positif de l'azote, mais sans le système de Vegard-Kaplan. La raie interdite est également absente ou tout au moins extrêmement faible. Il ne s'agit d'ailleurs pas d'un effet de température, car à l'aide du deuxième dispositif, en employant de l'azote pur, il est possible d'éliminer beaucoup plus complètement la vapeur de mercure et les bandes sont visibles, quelle que soit la température du tube à décharge. Elles sont toutefois plus intenses à basse température. La vapeur de mercure paraît donc avoir une influence nuisible dans l'excitation des bandes de Vegard-Kaplan et de la raie interdite.

Essai d'alimentation du tube par un courant coupé périodiquement. — Kaplan (40) avait signalé que l'émission des bandes A → X était favorisée par des interruptions rapides du courant de décharge. J'ai utilisé un interrupteur rotatif pour produire des coupures périodiques

du courant et n'ai observé aucun accroissement sensible de l'intensité des bandes de Vegard-Kaplan. Un disque tournant monté sur le même axe que l'interrupteur permettait de photographier le spectre immédiatement avant ou après la coupure du courant. Aucun résultat n'a été obtenu ; les bandes $A \rightarrow X$ ont la même intensité relative, aussi bien lorsqu'on photographie le spectre de la décharge totale que lorsqu'on photographie seulement le spectre, à l'instant de la coupure du courant. Il ne se produit, dans une telle décharge, aucun effet appréciable de post-luminescence.

§ V. — Mécanismes possibles d'excitation des bandes de Vegard-Kaplan et de la raie interdite dans l'effluve

Mécanisme du passage de la décharge dans l'effluve. — Warburg (41), étudiant le passage de la décharge dans un ozoniseur, avait admis l'existence d'oscillations de haute fréquence, qui se superposeraient au courant alternatif de 50 périodes servant à alimenter le tube. Reprenant les expériences de Warburg, Klemenc, Hirtenberger et Höfer (42) ont étudié à l'oscillographe cathodique le courant traversant l'ozoniseur ; ils ont observé un courant de base sinusoïdal analogue à celui que l'on obtient toujours dans les décharges gazeuses en courant alternatif, mais au voisinage des maxima d'intensités il apparaît des trains d'oscillations de grande amplitude et de fréquence élevée. Il ne s'agit cependant pas à proprement parler de courant de haute fréquence, car les trains d'oscillations se suivent irrégulièrement. Ils peuvent être expliqués par une multitude de petites décharges locales ; en effet, les ions résiduels demeurant dans les gaz sont entraînés dans le champ au moment où la tension passe de zéro à sa valeur maximum pendant un quart de période et viennent former une couche électrisée sur les parois du tube : ils peuvent, en frappant les parois extraire des électrons qui sont eux-mêmes entraînés dans le champ en sens inverse et produisent une décharge très localisée, puisque les surfaces en regard sont des surfaces diélectriques.

La décharge élémentaire ainsi produite est tout à fait identique à celles qui apparaissent dans l'effet « corona » ; et les résultats obtenus par Lœb et Kip (43) dans le cas de deux électrodes plan-parallèles sont entièrement applicables ici. L'électron libéré par choc ionique sur la paroi produit une avalanche d'électrons par ionisation successive. Cette avalanche se propage vers la deuxième paroi du tube avec une vitesse de l'ordre de 10^7 cm. par seconde ; la tension n'a donc pratiquement pas eu le temps de varier pendant tout le déplacement. Les ions positifs ainsi créés ont une vitesse très faible et la charge spatiale qui en résulte abaisse la valeur du champ dans l'espace gazeux. Mais les ions sont finalement captés par la paroi chargée

négativement et la charge spatiale se dissipe. On a ainsi une de ces décharges élémentaires qui sont caractérisées sur les oscillogrammes par un maximum très aigu. Quand le champ a repris la valeur initiale, les ions résiduels sont à nouveau accélérés dans le champ et le phénomène peut alors se répéter.

Roether (44) a montré que, si le gaz se trouve à la pression atmosphérique, de telles avalanches ne peuvent se déplacer latéralement que d'une longueur très faible, de l'ordre du centième de la distance longitudinale parcourue. Ceci explique la finesse de chaque décharge élémentaire. Les électrons sont en quelque sorte canalisés ; l'ionisation et l'excitation des molécules gazeuses sont donc très localisées ; c'est pourquoi on observe dans le tube, non pas une luminosité continue, mais une multitude de petits éclairs, qui se succèdent et donnent finalement une lueur appréciable.

Essai d'interprétation de l'émission des bandes de Vegard-Kaplan et de la raie N1(4S-2P). — Le libre parcours moyen d'un électron dans un gaz peut être calculé en faisant appel à la théorie cinétique des gaz. En remarquant que la vitesse des électrons est très supérieure à celle des molécules d'azote et que leur diamètre est négligeable par rapport à celui des molécules, on obtient pour le libre parcours moyen :

$$\lambda = \frac{4}{\pi\sigma^2 n}$$

où σ est le diamètre de la molécule et n le nombre de molécules d'azote par centimètre cube dans les conditions de pression et de température considérées. Ici, l'on a :

$p = 634$ mm. de mercure, $t = -40°$ C $\sigma = 3{,}7.10^{-8}$ cm.,

on trouve alors :

$$\lambda = 3{,}6.10^{-5} \text{ cm.} = 0{,}36\ \mu.$$

Dans un champ de 50 000 volts/cm., tel que celui qui est appliqué ici, l'énergie acquise par l'électron entre deux chocs successifs avec des molécules d'azote est sensiblement :

$$W = 1{,}8 \text{ électrons-volts.}$$

Cette énergie est insuffisante pour exciter la molécule $N_2(^1\Sigma_g)$ à l'état $A^3\Sigma_u$, situé à 6,17 V. au-dessus de l'état fondamental ; mais l'électron pourra subir plusieurs chocs quasi élastiques et acquérir ainsi finalement une énergie suffisante pour porter la molécule à l'état métastable $A^3\Sigma_u$. Comme ce niveau est le niveau excité le plus bas de la molécule N_2 et comme sa durée de vie est grande, on peut admettre que ces molécules se trouvent en grand nombre dans la région étroite parcourue par chaque avalanche d'électrons. Ces molé-

cules excitées subissent des collisions avec des molécules $N_2(^1\Sigma_g)$, ce qui ne saurait diminuer leur concentration, car le seul transfert possible serait alors un échange des énergies électroniques entre les deux molécules. Etant donnée la faible distance entre les parois du tube, elles peuvent perdre leur énergie par choc sur les parois ; mais ce phénomène ne peut être prépondérant, à la pression atmosphérique, où le libre parcours moyen des molécules est très inférieur à l'intervalle entre les parois.

Les molécules excitées peuvent également être portées par un nouveau choc électronique à un état supérieur, ou bien être ionisées, ce qui tend à les faire disparaître. Mais la probabilité d'une collision avec un électron diminue avec l'intensité du courant ; pour de faibles densités de courant et de fortes pressions, cette probabilité est très inférieure à celle d'un choc avec une autre molécule gazeuse. Un calcul approché, fait en utilisant les données de Lœb sur le volume occupé par une décharge élémentaire montre que la probabilité de choc d'une molécule avec un électron est de l'ordre du dix-millième de la probabilité de choc avec une molécule non excitée. Or j'ai montré plus haut que l'intensité des bandes de Vegard-Kaplan augmentait beaucoup moins rapidement avec le courant que celle des bandes du deuxième système positif ; lorsque le courant augmente, le nombre de molécules portées à l'état $A^3\Sigma_u$ doit croître, mais cet accroissement est partiellement compensé par une augmentation de la probabilité de choc avec un électron. Par contre, la durée de vie d'une molécule excitée dans l'état $C^3\Pi_u$ (10^{-8} seconde environ) est trop courte pour qu'un choc électronique puisse porter la molécule $N_2(C^3\Pi_u)$ à un état supérieur.

Quand l'avalanche d'électrons atteint la paroi du tube, elle laisse derrière elle un mélange formé essentiellement d'ions N_2^+, de molécules $A^3\Sigma_u$ et de molécules $X^1\Sigma_g$. La recombinaison des ions moléculaires donne des molécules excitées qui rayonnent le spectre moléculaire de l'azote ; une dissociation partielle doit également se produire, puisque la raie $N_I(^4S\text{-}^2P)$ est présente dans le spectre.

Pour interpréter l'émission des transitions interdites, on peut émettre plusieurs hypothèses :

1° Les molécules $N_2(A^3\Sigma)$ et les atomes $N(^2P)$ peuvent retomber à l'état fondamental en émettant un rayonnement, malgré leur grande durée de vie, parce qu'une fois l'avalanche d'électrons terminée, ils se trouvent entourés de molécules d'azote non excitées formant en quelque sorte un écran protecteur. Plus la pression est élevée, plus la probabilité de choc avec un électron est faible. Comme les électrons ne diffusent pratiquement pas dans le gaz, les molécules ou atomes excités qui se trouvent dans un canal où vient de passer une avalanche ont peu de chances d'être rencontrés par des électrons provenant d'une avalanche voisine. Or, le temps qui sépare deux avalan-

ches successives parcourant le même chemin est relativement long (10^{-3} seconde au moins) ; il est de l'ordre de grandeur de la durée de vie de l'état $A^3\Sigma_u$. Toutefois cette hypothèse n'explique pas pourquoi les bandes provenant du niveau de vibration $v' = 1$ ont une intensité particulièrement forte dans le système $A \rightarrow X$. Il se pourrait qu'aux pressions élevées, il se forme des associations moléculaires ; les probabilités de transitions d'une molécule excitée seraient alors modifiées par le champ moléculaire des molécules voisines.

2° Mme Herman (33) a émis l'hypothèse que les molécules d'azote pourraient être excitées à l'état $A^3\Sigma$ par choc ionique et que, pendant le choc, elles émettraient les bandes de Vegard-Kaplan ; cette interprétation permet d'expliquer le fait que la température calculée à l'aide de la répartition des intensités des bandes dans les différentes progressions ne correspond absolument pas à la température réelle du gaz, puisque l'excitation a lieu par choc avec une particule lourde. Une fraction de l'énergie de translation cédée par l'ion se transformerait en énergie de vibration, ce qui expliquerait la forte intensité des bandes de la progression $v' = 1$. Examinons si ce mécanisme s'applique également ici et si l'on peut ainsi interpréter le parallélisme de l'émission des bandes $A \rightarrow X$ et de la raie interdite. L'énergie acquise par les ions positifs dans le champ est toujours faible lorsque la pression du gaz est élevée ; à chaque collision ils perdent leur énergie cinétique, de sorte que leur vitesse moyenne est très inférieure à celle des électrons. A la pression de 634 mm. de mercure, dans un champ de 50 000 V./cm., cette vitesse est d'environ 8.10^4 cm/s, ce qui correspond à une énergie de 0,1 eV. Ainsi, aux fortes pressions utilisées dans mes expériences, cette énergie serait très insuffisante pour porter la molécule à l'état $A^3\Sigma_u$. Il en serait d'ailleurs de même de l'énergie que pourrait acquérir un ion entre deux chocs, car le libre parcours moyen est très inférieur à celui d'un électron. D'autre part, la vitesse des ions croît lorsque la pression diminue et lorsque le champ augmente ; l'émission devrait être favorisée par un abaissement de la pression ou une élévation de la tension, contrairement à ce que j'ai observé. La dissociation d'une molécule en atomes métastables ou bien l'excitation des atomes à un état métastable ne peut davantage se produire à l'aide de ce mécanisme.

3° Par contre, si la molécule n'est pas excitée à l'état $A^3\Sigma$ par choc avec un ion N_2^+, une telle molécule (ou bien un atome métastable) peut émettre une radiation interdite lorsqu'elle se trouve dans le champ de l'ion, car les probabilités de transition sont alors complètement modifiées, comme le fait remarquer Mme Herman. En étudiant la mobilité des ions dans différents gaz, Luhr (45) a observé une anomalie de mobilité dans l'azote pur. Outre les ions N^+ et N_2^+, il y a lieu de considérer des ions complexes N_3^+ et N_4^+ ; la concentration de ces derniers augmente beaucoup lorsque la pression croît. Ils

seraient dus à des collisions entre molécules ou atomes ionisés et des molécules neutres et seraient formés au bout d'un grand nombre de chocs. La pression d'azote utilisée dans les expériences de Luhr était de quelques dixièmes de millimètre de mercure. L'existence de tels ions est plus vraisemblable encore à une pression élevée. L'ion N_2^+ est alors entouré de molécules neutres d'azote qui se trouvent soit à l'état $X^1\Sigma$, soit à l'état $A^3\Sigma$. Ainsi une association moléculaire peut se former entre l'ion N_2^+ et une molécule $N_2(X^1\Sigma)$ ou $N_2(A^3\Sigma)$ et un ion complexe N_4^+ serait alors constitué. L'existence des ions N_3^+ peut s'interpréter, soit par association d'un ion N^+ avec une molécule neutre, comme le suggère Luhr, soit par association d'un ion N_2^+ avec un atome N provenant de la dissociation d'une molécule après passage de l'avalanche d'électrons.

On peut alors ou bien admettre que l'émission ait lieu dans le champ de l'ion ou bien qu'elle ait lieu lorsque l'ion complexe se recombine avec un électron ; l'énergie libérée se répartit entre les deux molécules, qui se trouvent alors à une faible distance l'une de l'autre formant une association moléculaire, comme dans la première hypothèse.

De même, la recombinaison de l'ion complexe $[N_2^+ + N(^4S)]$ peut conduire à la formation d'atomes N(2P) à l'aide des réactions successives :

$$\underset{15{,}58\ \text{V.}}{[N_2^+ + N(^4S)]} + e^- \rightarrow N(^2D) + \underset{15{,}72\ \text{V.}}{N(^2D)} + N(^2P)$$

puis, comme la durée de vie de l'atome N(2D) est très grande :

$$\underset{17{,}96\ \text{V.}}{[N_2^+ + N(^2D)]} + e^- \rightarrow 3\underset{18{,}12\ \text{V.}}{N(^2P)}$$

La faible différence d'énergie peut être fournie par l'énergie cinétique de l'électron ; ces réactions, offrant une assez bonne condition de résonance, sont donc probables.

Luhr a montré que la concentration des ions N_3^+ et N_4^+ augmente de la même manière quand on fait croître la pression, ce qui peut expliquer le parallélisme de l'évolution des bandes $A \rightarrow X$ dues aux ions N_4^+ et de la raie interdite provenant des ions N_3^+. D'autre part, une augmentation de la tension et du courant accroît le nombre et la vitesse des ions N_2^+ en même temps que le nombre des électrons ; aussi, la probabilité de recombinaison d'un ion N_2^+ doit-elle augmenter plus vite que la probabilité d'association avec une molécule ou un atome neutre ; c'est pourquoi l'intensité des bandes $A \rightarrow X$ croît moins rapidement que celle du deuxième système positif.

4° Mitchell et Ridler (46), dans leurs travaux sur la mobilité des ions dans les gaz, ont également observé une anomalie de mobilité dans le cas des ions N_2^+. Celle-ci est inférieure à la valeur prévue et les auteurs interprètent le phénomène par un échange d'électrons entre les ions N_2^+ et les molécules neutres. Indépendamment des chocs directs, qui peuvent se produire avec des ions de toute nature, il existe dans le cas de l'azote une forte probabilité pour qu'un ion N_2^+ transfère sa charge et une molécule neutre. Cette probabilité croît quand la vitesse de l'ion diminue et quand le nombre de molécules neutres environnantes augmente. Or, ces conditions sont justement réalisées dans l'effluve à haute pression sous faible densité de courant. Un tel transfert de charge se produisant sans changement d'énergie est un phénomène très fréquent. S'il a lieu entre un ion et une molécule $N_2(A^3\Sigma)$, on conçoit que les probabilités de transition puissent être totalement modifiées pendant la période où l'ion et la molécule se trouvent au voisinage l'un de l'autre et qu'une transition normalement peu probable puisse alors se produire. On peut également interpréter l'émission de la raie interdite par un transfert de charge entre union N^+ et une molécule $N_2(A^3\Sigma)$, qui donnerait un atome N(P) et un ion N_2^+ ; mais la condition de résonance serait ici moins bien remplie.

En résumé, les deux derniers mécanismes ne sont pas très différents l'un de l'autre et paraissent expliquer assez bien les particularités de l'émission des transitions interdites dans l'effluve.

Interprétation de l'influence de la vapeur de mercure. — Mitchell et Ridler (46) ont montré que dans un mélange d'azote pur et de vapeur de mercure sous une concentration de 0,018 o/o environ, les ions N_2^+ étaient intégralement remplacés par des ions Hg^+ ; si l'émission des bandes de Vegard-Kaplan et de la raie interdite est liée à l'un des deux mécanismes précédents (association d'ions N_2^+ avec des molécules ou atomes neutres, ou transfert de charge entre ions et molécules), on comprend pourquoi une trop forte pression de vapeur de mercure empêche l'émission des radiations interdites. Ceci tendrait à prouver que l'excitation de la molécule N_2 à l'état $A^3\Sigma_u$ n'est pas simplement due à l'action d'un choc ionique quelconque, puisque l'ion Hg^+ pourrait exciter dans les mêmes conditions une molécule d'azote ; l'émission des radiations interdites paraît donc liée aux propriétés particulières de l'ion N_2^+, qui ont été décrites plus haut.

§ VI. — Etude d'un nouveau système de bandes $^{1,3}\Pi_g \rightarrow a^1\Pi_u$

Un nouveau système de bandes dégradées vers le rouge a été découvert dans le spectre de l'effluve (47) ; les bandes $\lambda = 2\,878$, $2\,932$ et $3\,020$ Å sont visibles sur le spectrogramme 1 de la planche I. Ce système a été également observé par Mme R. et L. Herman (48). Les longueurs d'onde des arêtes sont rassemblées, ainsi que les nombres d'ondes qui leur correspondent, dans le tableau XVI. Les nombres d'ondes peuvent être représentés par la formule suivante :

$$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1}) = \mathrm{A} - (1\,678{,}7v'' - 13{,}35v''^2 - 0{,}04v''^3)$$

avec :

$$\mathrm{A} = \begin{cases} 35\,762{,}0\ \mathrm{cm}^{-1} \\ 36\,403{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}. \end{cases}$$

Tableau XVI

v''	0	1	2	3	4
$v' = 0$					
λ obs. (Å)	2 795,44	2 932,0	3 079,92	3 240,8	3 416,5
ν (cm^{-1}) obs.	35 762,0	34 096,4	32 459,0	30 847,7	29 261,4
ν (cm^{-1}) calc.	35 762,0	34 096,6	32 458,3	30 847,2	29 263,4
$v' = 1$					
λ obs. (Å)	2 746,22	2 877,94	3 020,34	3 174,96	
ν (cm^{-1}) obs.	36 402,9	34 736,9	33 099,2	31 487,4	
ν (cm^{-1}) calc.	36 403,0	34 737,6	33 099,3	31 488,2	
Différence des nombres d'ondes obs.					
$v' = 0$	1 666,4	1 637,4	1 611,3		1 586,3
$v' = 1$	1 666,0	1 637,7	1 611,8		

Or, les niveaux de vibration associés à l'état $a^1\Pi_u$ de la molécule d'azote sont, d'après Birge et Hopfield (49), représentés par l'expression :

$$1\,678{,}959v - 13{,}3181v^2 - 0{,}035353v^3.$$

La similitude des coefficients des deux formules montre que l'état inférieur des nouvelles bandes doit être réellement identifié avec l'état $a^1\Pi_u$.

Tableau XVII

Bande (1,1), $\lambda = 2\,878$ Å
Origine estimée à 34 727,5 cm^{-1}

J	Obs.	Calc. Br.P	Calc. Br.Q
1	34 727,1		34 727,7
2	20,9	34 720,6	
3	15,7	16,5	
4	10,8	11,8	
5	06,2	06,8	
6	01,3	01,3	
7	33 695,6	33 695,3	
8	89,0	88,7	
9	82,0	81,8	
10	75,0	74,1	
11	67,3	66,5	
12	59,0	58,3	
13	49,6	49,5	
14	40,6	40,3	
15	30,4	30,5	
16	20,7	20,3	
17	09,6	09,7	

Bande (1,2), $\lambda = 3\,020$ Å
Origine estimée à 33 088,0 cm^{-1}

J	Obs.	Calc. Br.P	Calc. Br.Q
1	33 088,2		33 088,2
2	81,6	33 080,8	
3	77,1	77,1	
4	72,1	72,7	
5	67,7	67,8	
6	62,3	62,5	
7	57,0	56,9	
8	50,7	50,7	
9	44,1	44,1	
10	37,2	37,1	
11	29,8	29,7	
12	22,4	21,8	
13	14,5	13,7	
14	05,6	05,0	
15	32 995,5	32 995,8	

Bande (1,3), $\lambda = 3\,175$ Å
Origine estimée à 31 477,0 cm^{-1}

J	Obs.	Calc. Br.P	Calc. Br.Q
1	31 477,5		31 477,3
3	67,4	31 466,5	
4	62,4	62,3	
5	57,5	57,6	
6	52,9	52,6	
7	47,9	47,2	
8	41,5	41,5	
9	35,4	35,3	
10	29,4	28,7	
11	22,4	21,9	
12	14,9	14,6	
13	07,2	07,0	

La structure fine a pu être observée pour trois bandes du système, les bandes $\lambda = 2\,878$, 3 020 et 3 175 A. Elles présentent une première tête intense et une deuxième, beaucoup plus faible, suivie de raies de

rotation peu espacées sans alternance appréciable des intensités. Les fréquences des raies se classent bien suivant celles d'une branche P. En utilisant, pour l'état $a^1\Pi_u$, les constantes de rotation données par Watson et Koontz (24), j'ai cherché à déterminer celles du niveau supérieur, pour que les nombres d'ondes ainsi calculés soient les plus voisins possibles des valeurs expérimentales. Le tableau XVII permet de comparer les nombres d'ondes expérimentaux et ceux qui ont été calculés, en utilisant les valeurs suivantes pour la constante de rotation B'_1 :

$$\begin{aligned} \text{Pour } \lambda &= 2878 \text{ Å}, & B'_1 &= 1{,}379 \\ \lambda &= 3020 \text{ Å}, & B'_1 &= 1{,}379 \\ \lambda &= 3175 \text{ Å}, & B'_1 &= 1{,}381. \end{aligned}$$

La valeur moyenne est donc :

$$B'_1 = 1{,}380.$$

Gaydon (26) a récemment observé la structure fine des deux premières bandes de la deuxième progression ; il donne comme valeur de B'_1 : 1,365 ; car, il prend pour le niveau $a^1\Pi_u$ des constantes de rotation un peu inférieures à celles de Watson et Koontz.

Lorsque les bandes sont excitées sous quelques dixièmes de millimètres de mercure, la répartition des intensités des composantes de rotation apparaît sensiblement normale ; au contraire, lorsque la pression est élevée, l'intensité diminue brusquement pour les raies dont le quantum de rotation J a une valeur supérieure à 13 ; il doit s'agir d'une perturbation dans le niveau supérieur ou d'une prédissociation.

Le niveau supérieur des nouvelles bandes ne peut être un niveau Σ, sinon les raies de rotation devraient, comme pour les bandes de Vegard-Kaplan, présenter une alternance appréciable d'intensités ; on pourrait évidemment admettre que cette alternance est masquée, pour les trois bandes, par une superposition exacte de deux branches, les raies faibles de l'une ayant exactement la même longueur d'onde que les raies fortes de l'autre ; mais cette hypothèse paraît tout à fait invraisemblable. Il doit plutôt s'agir d'un niveau Π ou d'un niveau Δ. Toutefois, dans une transition $\Delta \rightarrow \Pi$, la branche Q est toujours plus intense que la branche P. Comme ici les raies se classent bien suivant une branche P, il semble donc probable que le niveau supérieur soit un niveau $^{1,3}\Pi_g$, la règle de sélection $g \rightarrow u$ relative aux états électroniques des molécules formées de deux atomes identiques imposant la symétrie paire pour l'état supérieur.

La structure fine n'ayant été observée que pour les bandes de la deuxième progression, il n'est pas possible d'affirmer que les bandes de la première ligne font réellement partie du même système. Elles peuvent correspondre à un état électronique supérieur voisin de celui qui donne naissance aux autres bandes. S'il s'agit de deux progressions $v' = 0$ et $v' = 1$ d'un même système, l'écart entre les deux niveaux de vibration de l'état supérieur doit avoir pour valeur :

$$\omega_e - 2\omega_e.x_e = 640{,}5 \text{ cm}^{-1}$$

(où ω_e est la fréquence des vibrations de très faible amplitude et x_e le facteur d'anharmonicité). Ce dernier facteur ne peut être calculé, mais $\omega_e.x_e$ est généralement très inférieur à ω_e ; par suite, la valeur de ω_e n'est pas très éloignée de 640 cm^{-1}. Or, Mecke (30) a montré qu'on pouvait généralement admettre, pour les constantes de deux états électroniques différents d'une molécule donnée, la règle de proportionnalité :

$$\frac{B_e}{\omega_e} = \text{Cte}.$$

Ce rapport, calculé à partir des états bien connus de la molécule, varie de $8{,}5.10^{-4}$ à $9{,}8.10^{-4}$ pour l'azote ; d'autre part, la valeur de B_e est voisine de $B_1 = 1{,}38$; on obtient alors $\omega_e = 1\,500$ cm^{-1} au lieu de 640 cm^{-1}. Ceci semblerait donc indiquer qu'il s'agit de deux systèmes plutôt que de deux progressions d'un système donné. Il faut toutefois signaler qu'il existe des exceptions à la règle de Mecke (état $A^1\Sigma^+$ de NaH, état $^1\Sigma^+$ de LiH par exemple). D'autre part, lorsqu'on fait varier les conditions d'excitation, les neuf bandes évoluent de la même manière ; en particulier, elles gardent sensiblement la même intensité, si l'on diminue progressivement la pression, ce qui les distingue des autres systèmes observés dans les mêmes conditions. C'est pourquoi, je les ai, malgré tout, groupées ensemble.

Il est alors possible de déterminer la position du niveau $^{1,3}\Pi_g$. L'arête de la bande (0,0) a pour nombre d'ondes 35 762 cm^{-1} ; or, la différence entre les nombres d'ondes de l'arête et de la raie nulle ne peut être très éloignée de celle qu'on obtient pour les bandes de la seconde progression, soit 10 cm^{-1} environ. Le nombre d'ondes ainsi calculé pour la raie nulle de la bande (0,0) est 35 752 cm^{-1}. En ajoutant celui de la raie (0,0) du système de Birge et Hopfield (68 956,6 cm^{-1}), on peut déterminer, à quelques cm^{-1} près, la position du niveau $^{1,3}\Pi_g$ par rapport au niveau fondamental, soit : 104 709 cm^{-1}.

CHAPITRE III

Etude du spectre émis par l'azote à basse pression.

§ I. — Généralités

Le spectre de la luminescence rose violacé qui remplit le tube lorsque la pression est comprise entre quelques millimètres et quelques centièmes de millimètre de mercure est constitué par les systèmes de bandes mentionnés ci-dessous :

1° Le système négatif de la molécule ionisée N_2^+ est intense.

2° Les bandes du deuxième système positif ont une intensité plus grande qu'à pression élevée et leur structure de rotation est beaucoup plus développée, ce qui conduit à une température effective plus élevée, indépendante d'ailleurs de la température réelle du gaz; il n'apparaît aucun changement lorsqu'on plonge le tube dans la glace carbonique.

3° Le premier système positif présente un aspect normal, les transitions de nombres quantiques élevés sont absentes. L'émission de ces bandes est alors du type électronique.

4° Les bandes du quatrième système positif ont une intensité moyenne; il s'agit en effet ici d'une décharge faiblement condensée, les argentures et les parois ionisées du tube jouant le rôle de condensateur.

5° Le système de Van der Ziel et le système α de Kaplan sont bien développés.

6° Un nouveau système relativement intense sera étudié au paragraphe suivant.

7° Des systèmes beaucoup plus faibles sont visibles dans la région comprise entre 2 150 et 2 600 Å; ces systèmes ont été récemment découverts par Mme Herman (51) ou par Gaydon (26).

8° Il apparaît également des bandes isolées non classées, pour la plupart dégradées vers le violet, qui ne correspondent à aucun systèmes connu des impuretés possibles, et par suite doivent vraisemblablement être attribuées à l'azote. La bande la plus intense est une bande dégradée vers le rouge de longueur d'onde $\lambda = 3\,075{,}10$ Å (*); elle a un aspect analogue à celui des bandes du système ${}^{1,3}\Pi_g \rightarrow a^1\Pi_u$ décrit précédemment, mais à l'encontre de ce système, son intensité croît fortement lorsque la pression diminue. Le tableau XVIII donne

(*) Mme Herman signale également la présence d'une bande inconnue $\lambda = 3\,075{,}0$ Å.

sa structure fine ; il doit s'agir d'une branche P et les raies de rotation disparaissent brusquement, vraisemblablement à cause d'une prédissociation.

Tableau XVIII

Nombre d'ondes en cm^{-1}	
32 509,8	1re Arête
32 497,9	2e Arête
91,6	
87,9	
83,4	
78,6	
73,3	
67,4	
61,0	
55,2	
48,1	
40,2	
33,8	

§ II. — Nouveau système de bandes $^{1,3}\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Pi_u$

Ce système a été découvert en abaissant la pression du gaz à partir de la pression atmosphérique (51) Son intensité augmente alors progressivement ; pour une pression de 1 mm. de mercure, elle est supérieure à celle des bandes les plus faibles du deuxième groupe positif. Les longueurs d'onde et nombres d'ondes des arêtes sont indiqués dans le tableau XIX (*).

Tableau XIX

v''	0	1	2	3	4	5
$v' = 0$						
λ (Å, air)	2 827,15	2 966,9	3 118,5	3 283,3	3 463,4	3 661,0
ν (cm^{-1})	35 361	33 696	32 058	30 448	28 865	27 307
	1 665	1 638	1 610	1 583	1 558	

(*) Lorsque ce travail a été terminé, j'ignorais que Mme Herman (52) avait observé les deux premières bandes du système, en 1944, et que Gaydon (26) avait en même temps obtenu les trois premières.

Les nombres d'ondes présentent les mêmes écarts que les niveaux de vibration de l'état $a^1\Pi_u$, qui est donc l'état inférieur du nouveau système. La distribution des arêtes est bien représentée par la formule :

$$\nu = 35\,361 - (1\,678{,}7v'' - 13{,}35v''^2 - 0{,}04v''^3),$$

qui fait intervenir les mêmes coefficients que la formule représentant les arêtes du système $^{1,3}\Pi_g \rightarrow a^1\Pi_u$.

Comme je n'ai pas observé d'autres progressions dans les mêmes conditions d'excitation, j'ai admis qu'il s'agissait ici d'une progression $v' = 0$, bien que la répartition des intensités des bandes paraisse anormale. Ces intensités sont, il est vrai, difficiles à apprécier car plusieurs bandes sont plus ou moins superposées aux bandes plus intenses du deuxième groupe positif; mais il apparaît néanmoins deux maxima d'intensité, l'un pour la bande (0,0), qui est la plus intense de toutes, et l'autre pour la bande (0,4). Dans l'hypothèse d'une progession $v' = 0$, on peut obtenir une valeur approchée de la position du niveau supérieur de ce système au-dessus du niveau fondamental $X^1\Sigma_g$ en ajoutant le nombre d'ondes de la bande (0,0) : 35 361 cm^{-1} à celui de la raie nulle de la bande (0,0) du système de Lyman-Birge-Hopfield $a^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g$; on obtient : 104 317.6 cm^{-1}. Or, un des systèmes observés par Birge et Hopfield (49) a pour niveau supérieur, un niveau appelé c, en réalité double; le plus bas des deux niveaux c se trouverait à 104 318.9 cm^{-1} du niveau fondamental. (Il faut remarquer que les calculs ont été effectués en utilisant les nombres d'ondes des arêtes et non ceux des raies nulles; en réalité, il pourrait donc y avoir un écart plus grand entre la position des deux niveaux). Il semblerait logique d'identifier le niveau supérieur du nouveau système avec le plus bas des niveaux c, si cette assimilation ne soulevait deux difficultés.

1° Elle est en opposition avec la règle de sélection rigoureuse relative à la symétrie des états entrant en combinaison dans le cas d'une molécule formée d'atomes identiques (règle $g \rightarrow u$). Les niveaux inférieurs des deux systèmes (niveau $X^1\Sigma_g$ pour les bandes de Birge-Hopfield niveau $a^1\Pi_u$ pour le nouveau système) étant de symétrie opposée, les niveaux supérieurs devraient l'être également, sinon l'une des transitions serait une transition interdite comme radiation de « dipôle électrique ». On a quelquefois observé des transitions interdites par la règle $g \rightarrow u$ (radiations de « dipôle magnétique » ou de « quadrupôle électrique »), telles les bandes d'absorption atmosphérique de O_2; mais leur intensité est très faible et ne correspondrait pas à celle du système étudié ici.

2° Les bandes de Birge et Hopfield sont dégradées vers les grandes longueurs d'onde; la constante de rotation B'_0 du niveau c est donc inférieure à celle du niveau $^1\Sigma_g$; d'après Watson et Koontz (53), qui ont

observé la structure fine du système, elle aurait pour valeur $B'_0 = 1,159$. Au contraire, les nouvelles bandes sont dégradées vers les courtes longueurs d'onde; par suite, la constante B'_0 du niveau supérieur des nouvelles bandes est plus grande que celle du niveau $a^1\Pi_u$, soit 1,632 d'après Watson et Koontz.

La structure fine a été observée pour les bandes (0,0) et (0,4), qui sont visibles sur les spectrogrammes 1 et 2 de la planche 2. Chaque bande apparaît formée d'une branche Q intense, d'une branche R d'intensité plus faible et d'une branche P réduite à l'arête. En utilisant, pour le niveau inférieur, les valeurs de Watson et Koontz, on a obtenu, pour le niveau supérieur : 1 925 pour la bande $\lambda = 2\,827$ Å, et 1,93 pour la bande $\lambda = 3\,463$ Å; soit :

$$B'_0 = 1,93$$

pour le niveau supérieur. Le tableau XX donne les nombres d'ondes expérimentaux, ainsi que les valeurs calculées pour la branche Q et la branche R à l'aide des constantes ci-dessus.

TABLEAU XX

Bande $\lambda = 2\,827$ Å Origine estimée à 35 371,2 cm^{-1}					Bande $\lambda = 3\,463$ Å Origine estimée à 38 874,0 cm^{-1}				
Exp.	Calc.				Exp.	Calc.			
	J	Br.Q	J	Br.R		J	Br Q	J	Br.R
35 360,9 Arête					28865,9 Arête				
71,7	1	35371,8			77,3	2	28876,6		
						3	78,4		
74,1	3	74,7			81,7	4	81,4		
76,7	4	77,1			85,3	5	85,1		
79,3	5	80,0	1	35379,5	89,2	6	89,5		
83,8	6	83,6	2	84,5	94,5	7	94,7	3	28894,3
88,0	7	87,7			900,6	8	900,6	4	900,7
89,2			3	90,2	07,3	9	07,3	5	08,1
93,0	8	92,5			15,7 (*)	10	14,7	6	16,5
95,9			4	96,3	26,3			7	25,6
97,9	9	97,8			35,0			8	35,3
403,0	10	403,6	5	403,2	43,8			9	45,9
10,4	11	10,2	6	10,6	52,8			10	57,1
14,9	12 ?	17,0			62,9	15	62,8		
18,4			7	18,6	74,4	16	74,6		
20,1	13 ?	25,0			86,7	17	87,2		
27,3			8	27,2					
35,7			9	36,2					
44,5			10	45,8					

(*) Doublet très étroit.

On observe, pour les deux bandes, une perturbation importante qui doit intéresser les niveaux de rotation de l'état électronique supérieur des nouvelles bandes, puisque cette perturbation apparaît à partir de la même valeur de J pour les deux bandes (soit J = 10 dans la branche Q). Les raies sont assez déplacées de leur position normale pour que leur classification apparaisse incertaine, elles sont fortement affaiblies et disparaissent même pratiquement, comme on peut s'en rendre compte pour la branche Q de la bande $\lambda = 3\,463$ Å, où les raies correspondant aux valeurs de J comprises entre 10 et 15 sont absentes; les raies de rotation J = 15, 16 et 17 réapparaissent cependant à leur position normale, avec une faible intensité, mais elles sont assez diffuses. Dans la branche R, une perturbation se manifeste également, mais les raies de nombre quantique élevé sont trop faibles pour pouvoir être observées et l'on n'a pu déceler celles qui, correspondant à $J > 15$, devraient se retrouver à leur place normale. De même, dans la branche Q de la bande $\lambda = 2\,827$ Å, des déplacements ont été notés; malheureusement, il n'est pas possible d'observer les dernières raies de rotation, qui sont masquées par la bande $\lambda = 2\,820$ Å du deuxième système positif.

Les intensités des raies de la bande $\lambda = 2\,827$ Å apparaissent alternées, alors que dans la bande $\lambda = 3\,463$ Å, cette alternance est masquée par la superposition des raies intenses de la branche Q (correspondant aux valeurs impaires de J) et des raies faibles de la branche R (correspondant également aux valeurs impaires de J). Ceci semble indiquer que l'état supérieur est un niveau Σ; les règles de sélection relatives à la symétrie des états électroniques et à la symétrie des niveaux de rotation conduisent à un état $^{1,3}\Sigma_g^-$. Etant donnée l'intensité relativement grande du système, il est assez peu probable qu'il s'agisse d'un système d'intercombinaison et par suite l'état paraît être plutôt un état de simplets qu'un état de triplets. Nous représenterons ce niveau par c'.

La valeur de la constante B'_0 est toujours voisine de B'_e. Aussi pouvons-nous en déduire une valeur approchée du moment d'inertie de la molécule :

$$I'_e = 14 . 10^{-40} \text{ C. G. S.}$$

et de la distance des noyaux :

$$r'_e = 1,12 . 10^{-8} \text{ cm.}$$

Le minimum de la courbe de potentiel du niveau c' a donc pour abscisse cette distance r'_e. Si l'on construit à l'aide d'une formule de Morse les courbes de potentiel des niveaux $X\,^1\Sigma_g$ et $a\,^1\Pi_u$ (fig. 9), et qu'on abaisse la verticale passant par le minimum de la courbe rela-

tive au niveau c', on voit qu'elle rencontre la courbe $a'\Pi_u$ aux premiers niveaux de vibration, ce qui correspond bien au fait que la bande (0,0) est la plus intense.

Au contraire, pour le niveau c, les données de Watson et Koontz conduisent à

$$r_e = 1{,}43 . 10^{-8} \text{ cm.}$$

La verticale passant par le minimum de la courbe de potentiel du niveau c rencontre la courbe de l'état $X^1\Sigma_g$ vers le niveau de vibration $v = 10$. Les bandes les plus intenses du système de Birge-Hopfield sont justement celles qui correspondent à $v'' = 8$ à 10. Par conséquent, l'étude des intensités des bandes tend bien à confirmer la différence entre les constantes de rotation du niveau c et celles du niveau c'. Ce dernier se trouve ainsi à :

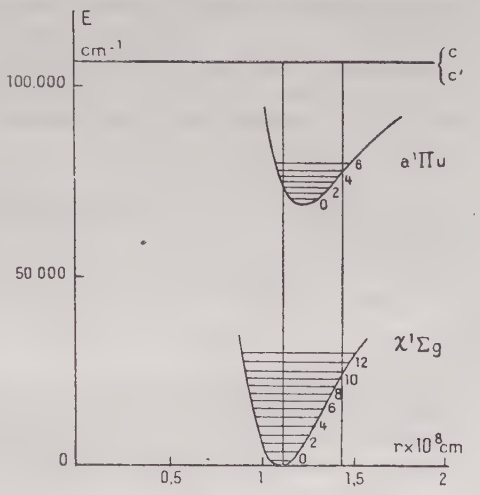


Fig. 9. — Courbes de potentiel des états $a^1\Pi_u$ et $X^1\Sigma_g$ construites à l'aide d'une formule de Morse.

$$35\,371{,}2 + 68\,956{,}6 = 104\,327{,}8 \text{ cm}^{-1}$$

au-dessus du niveau fondamental.

En résumé, les niveaux c et c' bien que très voisins doivent vraisemblablement correspondre à des états différents de la molécule.

§ III. — Contribution a l'étude du deuxième système positif

Il apparaît au voisinage des têtes de bandes de la progression $v' = 0$ du deuxième système positif et du côté des grandes longueurs d'onde, deux autres têtes beaucoup plus faibles. Ces arêtes ont une intensité nettement inférieure à celle des bandes de longueurs d'onde $\lambda = 2\,982$ Å et $\lambda = 3\,162$ Å, que Herzberg (54) a attribuées à la molécule $N_{15}N_{14}$. Elles apparaissent dans tous les cas, à haute et à basse pression ou dans des mélanges azote-argon ; mais elles sont particulièrement nettes dans l'azote pur sous une pression voisine de 1 mm. de mercure. Elles sont, comme les bandes du deuxième sys-

tème positif, dégradées vers les courtes longueurs d'onde mais ne présentent chacune qu'un seule tête. Mukherji (55) avait signalé la présence de l'une de ces arêtes au voisinage des bandes intenses du deuxième système positif, mais il n'avait pas donné leur longueur d'onde.

Le tableau XXI rassemble les nombres d'ondes des raies nulles relatives à la transition $^3\Pi_1 \rightarrow {}^3\Pi_1$ déduits de la formule de Coster, Brons et Van der Ziel (56), ainsi que les nombres d'ondes des nouvelles arêtes observées.

Tableau XXI

v''	0	1	2	3	4	5
$v' = 0$						
Raie nulle	29 670,6	27 965,4	26 289,2	24 641,9	23 027	21 437
Nouvelles arêtes	29 635,9	27 931,1	26 255,6	24 608,4	22 992,3	21 403,4
	600	897	224			
$v' = 1$						
Raie nulle	31 664,9					
Nouvelles arêtes	31 629,2					
	587					
$v' = 2$						
Raie nulle	33 605					
Nouvelles arêtes	33 570,5					

Dans chaque séquence, il n'est possible d'observer que les arêtes voisines de la première bande, car les raies de rotation de cette première bande recouvrent les bandes suivantes et rendraient absolument inobservables les nouvelles arêtes, si elles existaient.

Ces bandes nouvelles paraissent bien dues à la molécule d'azote, car elles ne correspondent à aucun système connu des impuretés pouvant exister dans le tube à décharge. Elles évoluent, d'autre part, en fonction des conditions d'excitation comme les bandes du deuxième système positif. Aussi, deux hypothèses peuvent être proposées :

1° On peut admettre l'existence d'un nouveau système de bandes. Le niveau inférieur devrait être le niveau inférieur du deuxième système positif, $B^3\Pi_g$, puisque les différences de nombres d'ondes sont très voisines des écarts entre les niveaux de vibration de cet état, comme le montre le tableau XXII. Dans ces conditions, les deux arêtes devraient correspondre à deux branches différentes de la

même bande. L'état supérieur serait alors très voisin de l'état supérieur des bandes du deuxième système positif, c'est-à-dire du niveau $C^3\Pi_u$; comme, d'autre part, les différences de nombre d'ondes entre les arêtes (0.0), (1,0) et (2.0) sont voisines des écarts entre les niveaux de vibration de l'état $C^3\Pi_u$, les constantes ω_e et $\omega_e x_e$ auraient des valeurs très voisines dans les deux états supérieurs, ce qui paraît assez peu probable.

Tableau XXII

	0	1	2	3	4	5	
Ecarts entre les niveaux de l'état $B^3\Pi_g$.	1 705,0	1 675,0	1 648,5	1 614,9	1 589		
Différences des nombres d'ondes des premières arêtes .	1 704,8	1 675,5	1 647,2	1 616,1	1 588,9		

2° Les nouvelles arêtes pourraient être en réalité les branches non encore observées du deuxième système positif. Seules les branches fortes P_0, P_1, P_2, R_0, R_1, R_2 ont été étudiées par Coster, Brons et Van der Ziel (56) et par Buttenbender et Herzberg (57). Guntsch (58) a observé les premiers termes des branches bien plus faibles Q_1 et Q_2. Les branches satellites n'ont pas encore été découvertes. L'intensité de ces branches serait nulle si les deux états $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ répondaient exactement au cas *a* de Hund. Ces états n'en sont d'ailleurs pas très éloignés pour les faibles quanta de rotation et, comme l'intensité des raies diminue rapidement quand le nombre quantique augmente, les raies deviennent inobservables pour les quanta élevés de rotation, où le cas *b* est réalisé. On comprend alors pourquoi ces branches ont une intensité trop faible pour être décelées à l'aide de spectrographes très dispersifs.

J'ai calculé de deux manières les nombres d'ondes des arêtes de toutes les branches théoriquement possibles. J'ai utilisé, d'une part, les valeurs expérimentales des termes de rotation données par Guntsch ainsi que les écarts entre les composantes du triplet déduits des travaux de Coster, Brons et Van der Ziel et de Buttenbender et Herzberg. J'ai, d'autre part, appliqué les formules de Budò (59), qui permettent de calculer théoriquement les valeurs des termes de rotation dans l'hypothèse où les deux états sont intermédiaires entre les cas *a* et *b* de Hund ce qui est justement réalisé pour la transition $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$;

et j'ai pris pour constantes de rotation et pour écarts entre les composantes du triplet les valeurs proposées également par Budò. Il existe une excellente concordance entre les nombres d'ondes expérimentaux relatifs à l'arête la plus intense et ceux de l'arête de la branche ${}^{P}Q_{12}$, comme le montre le tableau XXIII. Cette branche doit être, d'ailleurs, la plus intense des branches satellites pour les deux raisons suivantes : d'une part, le facteur d'intensité de chaque raie a, d'après les travaux théoriques de Budo (60), une valeur relativement grande ; d'autre part, le calcul montre que l'arête de cette branche est formée par la juxtaposition de nombreuses raies très rapprochées correspondant aux quanta inférieurs de rotation. C'est la moyenne des nombres d'ondes de ces raies qui a été portée dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII

v''	0	1	2	3	4	5
$v' = 0$						
ν exp.	29 635,9	27 931,1	26 255,6	24 608,4	22 992,3	21 403,4
${}^{P}Q_{12}$ Guntsch	635	931	257	608	991	402
calc. : Budò	635,5	930,6	254,8	607,0	992,4	402,2
$v' = 1$						
ν exp.	31 629,2					
${}^{P}Q_{12}$ Guntsch	628					
calc. : Budò	629,6					
$v' = 2$						
ν exp.	33 570,5					
${}^{P}Q_{12}$ Guntsch	570					
calc. : Budò	569,6					

Ainsi les arêtes les plus voisines des têtes des bandes du deuxième système positif peuvent-elles être regardées comme étant celles des branches ${}^{P}Q_{12}$ non encore observées. Par contre, l'interprétation des autres arêtes paraît plus incertaine ; il pourrait s'agir de la branche ${}^{P}R_{02}$, mais la concordance entre les nombres d'ondes observés et calculés est moins bonne et il semble, d'autre part, d'après les formules de Budo, que l'intensité de cette branche doive être normalement très faible.

CHAPITRE IV

Etude du spectre d'émission d'un mélange d'azote et d'un gaz étranger.

§ I. — Décharge a travers un mélange d'azote et d'oxygène

Si l'on introduit, dans le tube à décharge, de l'azote contenant un peu d'oxygène, les systèmes β et γ de NO sont intenses. On observe de plus dans le spectre visible la raie interdite de l'atome d'oxygène ou raie verte de l'aurore $O_I(^1D_2\text{-}^1S_0)$, de longueur d'onde $\lambda = 5\,577$ Å accompagnée d'une bande diffuse(61) (Kaplan et Rubens (62) avaient également excité la raie $\lambda = 5\,577$ Å en faisant passer une faible décharge dans un mélange azote-oxygène et ils avaient obtenu cinq bandes diffuses dans le spectre visible). Le spectre de l'azote est alors caractérisé par une émission sélective des bandes du premier système positif provenant des degrés élevés de vibration (voir fig. 10) ; d'autre part, les bandes de Vegard-Kaplan sont visibles, mais elles sont partiellement recouvertes par les bandes très intenses de NO.

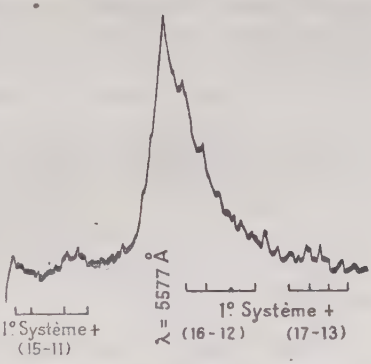


Fig. 10. — Enregistrement microphotométrique d'un cliché obtenu avec le mélange azote-oxygène.

Si, d'autre part, on ne prend aucune précaution pour condenser la vapeur de mercure et si, par suite, la pression de vapeur de mercure est élevée, la raie verte n'est plus visible, pas plus d'ailleurs que les bandes de Vegard-Kaplan ni les bandes de hauts degrés de vibration du premier groupe positif. Ceci semble montrer que l'émission de ces différentes radiations n'est pas indépendante.

On sait que la molécule d'oxygène fixe facilement un électron afin de donner un ion négatif O_2^- ; ces ions ne peuvent se former que si le rapport X/p du champ électrique à la pression du gaz n'a pas une valeur trop élevée. Lœb et Kip (43) ont toutefois montré que, dans une décharge à la pression atmosphérique, il doit exister de nombreux ions O_2^- dans la région où le champ est affaibli par la présence de la charge spatiale positive. D'après Arnot et Beckett (63), l'énergie d'affinité électronique est égale à 0,2 V. pour la molécule O_2. On peut alors imaginer une recombinaison des ions positifs N_2^+ avec l'élec-

tron des ions négatifs O_2^-. Le premier mécanisme que l'on peut envisager est le suivant :

$$N_2^+ + O_2^- \rightarrow N_2(B^3\Pi_{g_{v=16}}) + 2O(3P).$$

Cette réaction s'effectue avec une très bonne résonance ; l'énergie libérée dans la neutralisation est égale à la différence entre l'énergie d'ionisation de la molécule d'azote et l'énergie d'affinité électronique de O_2, soit : 15,58 — 0,2 = 15,38 V. ; l'énergie nécessaire est égale à l'énergie de dissociation de O_2 (5,09 V.) augmentée de l'énergie d'excitation de $N_2(B^3\Pi_{g_{v=16}})$, soit : 10,32 + 5,09 = 15,41 V. La même réaction permettrait en outre d'interpréter le fait que la bande la plus intense du premier système positif est justement la bande (16,12).

La raie interdite ($^1D_2$-$^1S_0$) peut être émise en même temps que les bandes de Vegard-Kaplan par le processus suivant :

$$\underset{15{,}38\ V.}{N_2^+ + O_2^-} \rightarrow \underbrace{\underset{6{,}17\ V.}{N_2(A^3\Sigma_{u_{v=0}})} + \underset{+\,5{,}09\ V.}{O(3P)} + \underset{+\,4{,}17\ V.}{O(^1S_0)}}_{15{,}43\ V.}$$

Comme il doit exister également dans le mélange des associations d'ions N_2 et de molécules ou d'atomes, on peut également envisager une réaction du type :

$$[N_2^+ + N(4S)] + O_2^- \rightarrow NO(^2\Sigma^+_{v=o}) + N_2(A^3\Sigma_{u_{v=o}}) + O(^1S_0)$$

qui s'effectue aussi avec une assez bonne résonance. La molécule $NO(^2\Sigma^+)$ pourrait alors rayonner les bandes $\gamma(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi)$. La molécule $N_2(^3\Sigma_u)$ peut de même rayonner les bandes de Vegard-Kaplan et l'atome $O(^1S_0)$ retombe à l'état inférieur en émettant la raie interdite.

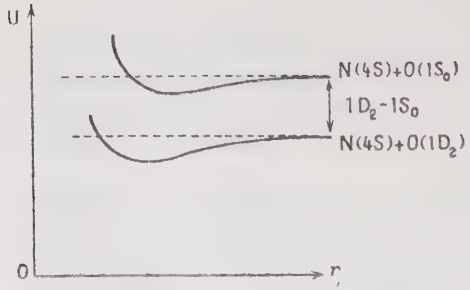


Fig. 11. — Courbes de potentiels de deux états instables possibles de la molécule NO.

La présence d'une bande diffuse de longueur d'onde voisine de celle de la raie interdite peut être liée à l'existence d'une molécule d'un oxyde d'azote triatomique, qui se dissocierait en un atome $O(^1S_0)$ par exemple. Elle peut également s'expliquer en admettant que la molécule NO est portée à un état électro-

nique instable. On sait qu'il apparaît une bande étroite de spectre continu quand la courbe de potentiel du niveau électronique supérieur présente un minimum très plat et qu'il se produit une transition avec un état inférieur analogue. Si l'état supérieur se dissocie en un atome $O(^1S_0)$ et l'état inférieur en un atome $O(^1D_2)$, la bande sera liée à la transition $O(^1D_2\text{-}^1S_0)$, comme le montre la figure 11, où sont représentées les courbes de potentiel de deux états instables.

§ II. — Perturbations produites par l'argon dans les deuxième et premier systèmes positifs

Observations antérieures. — Dans les systèmes étudiés plus haut, j'ai signalé l'existence de perturbations, lesquelles doivent être attribuées non à des causes extérieures, mais à une interaction entre niveaux d'énergie rotatoire appartenant à des états électroniques voisins de la molécule. Or, il peut exister d'autres causes de perturbations ; tel est en particulier le cas des molécules soumises à l'action des molécules ou atomes étrangers.

L'étude des mélanges d'azote et de gaz rares a déjà fait l'objet de divers travaux. Lord Rayleigh (64), observant la postluminescence de l'azote actif, a montré que la présence d'hélium intensifiait les bandes du premier système positif provenant des niveaux de vibration $v' = 9$ et 10 de l'état électronique supérieur. Dans les mélanges azote-argon au contraire, ce sont les bandes provenant du niveau $v' = 11$ qui sont les plus intenses.

Toussaint et Steubing (65) ont observé des perturbations dans le deuxième système positif excité en présence d'argon ou de néon ; le procédé d'excitation employé était alors une décharge ordinaire entre électrodes d'aluminium et, dans certains cas, une décharge condensée. Dans les mêmes conditions, il n'apparaissait aucune perturbation dans le premier système positif. Johnson (66), par contre, utilisant une décharge non condensée, observait que la présence d'argon produisait dans le premier groupe positif un déplacement du maximum d'intensité des bandes vers les courtes longueurs d'onde et que l'importance de la perturbation s'accroissait avec la pression partielle de l'argon.

Okubo et Hamada (67), reprenant l'étude de l'influence des gaz inertes sur la postluminescence de l'azote, observaient au contraire un déplacement du maximum d'intensité vers les grandes longueurs d'onde ; dans l'azote pur, les bandes les plus fortes correspondent aux niveaux de vibration $v' = 6$ et 11 ; en introduisant de l'argon ou de l'hélium, on observe que le second maximum se déplace vers le rouge alors que le premier demeure fixe.

Bernard (68) a étudié systématiquement par la méthode au choc électronique l'excitation des systèmes de bandes de l'azote dans des mélanges d'azote avec les différents gaz rares. Il n'a observé la présence de perturbations dans le premier système positif que dans les mélanges azote-xénon, alors qu'au contraire l'argon perturbait exclusivement le deuxième système positif, et l'hélium seulement le système négatif. Il a pu interpréter ces résultats en admettant que les molécules d'azote sont excitées par les atomes métastables du gaz rare et que le transfert d'énergie n'est possible qu'entre un niveau métastable de l'atome du gaz rare et un niveau de la molécule d'azote d'énergie voisine ; un tel transfert s'accompagne alors de perturbations intenses, quand la molécule émet le système de bandes correspondant, en retombant à un état électronique inférieur.

Nouvelles observations. — Le spectre des mélanges azote-argon excités dans l'effluve a été étudié en utilisant une pression totale du mélange comprise entre 204 et 0,15 mm. de mercure, et une pression partielle d'azote variant de 4 à 0,0006 mm. Lorsque la pression de l'argon est élevée et la teneur en azote faible (par exemple, pression totale : 204 mm. de mercure, pression partielle d'azote : 0,19 mm.), il apparaît des perturbations intenses à la fois dans le second et dans le premier système positif.

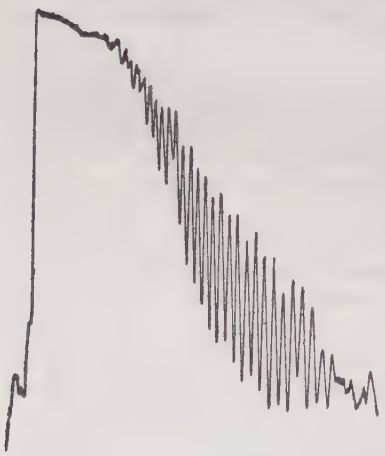


Fig. 12. — Enregistrement microphotométrique des bandes de la séquence $v' - v'' = 0$ du deuxième système positif de l'azote excitées dans un mélange azote-argon.

1° *Deuxième système positif.* — L'intensité des composantes de rotation correspondant aux quanta de rotation élevés est très fortement exaltée, ce qui conduit à une température d'émission très supérieure à la température réelle du gaz ; par suite, la répartition thermique cesse d'exister. Il apparaît au contraire une diminution corrélative de l'intensité des bandes de quanta de vibration supérieurs à zéro. Ce phénomène est particulièrement marqué dans la séquence $v' - v'' = 0$, où seule la bande (0,0) est nettement visible, comme on peut le voir en comparant les figures 12 et 13. Dans les autres séquences les raies de rotation de la première bande recouvrent

de la même façon les bandes suivantes, bien que celles-ci apparaissent avec une intensité assez grande (voir fig. 14 et 15). Toussaint, puis Bernard avaient déjà signalé un phénomène analogue, mais ces expérimentateurs avaient de plus observé une forte alternance dans les intensités des triplets successifs constituant les branches d'une même bande ; ainsi, l'aspect de la bande $\lambda = 3805$ Å était complètement modifié. Ici, une telle alternance d'intensités n'est pas visible sur les clichés ; le spectre 3 de la planche 2 montre que la répartition des intensités de la bande $\lambda = 3805$ Å apparaît normale avec seulement une exaltation considérable des raies provenant des niveaux de rotation supérieurs.

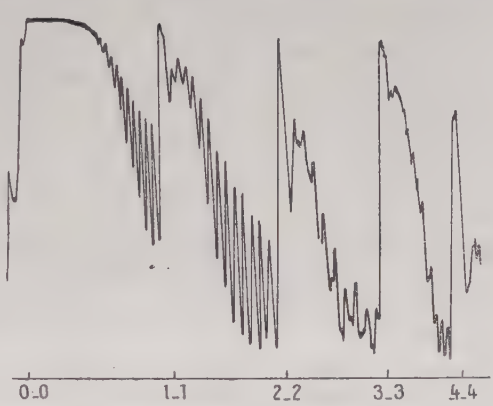


Fig. 13. — Enregistrement des bandes de la séquence $v' - v'' = 0$ du deuxième système positif excitées dans l'azote pur (pression : 1 mm de mercure).

2° *Premier système positif.* — Les deux séquences $v' - v'' = 3$

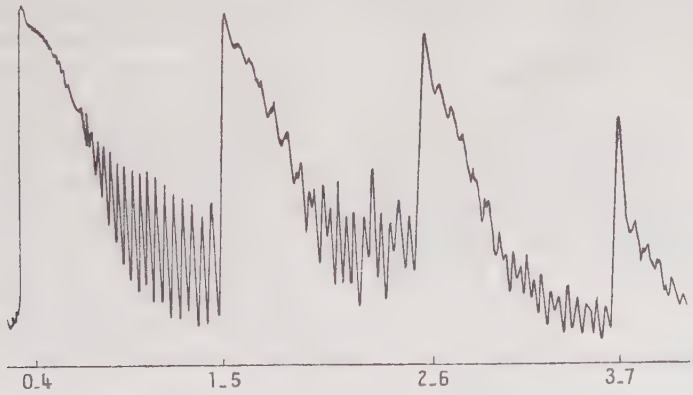


Fig. 14. — Enregistrement des bandes de la séquence $V'' - V' = 4$ du deuxième système positif excitées dans un mélange azote-argon.

et 4 sont visibles sur les spectrogrammes avec une répartition anormale des intensités. Les bandes provenant du niveau $v' = 8$ sont les

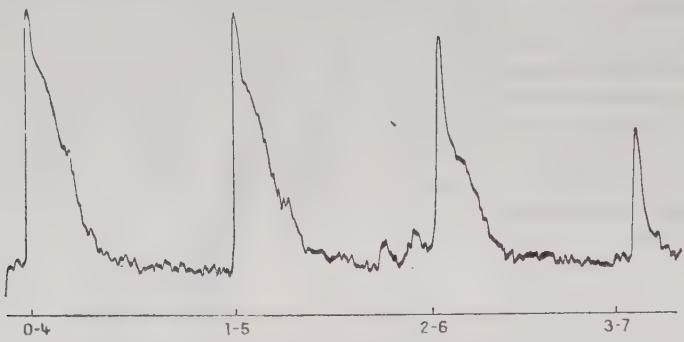


Fig. 15. — Enregistrement des bandes de la séquence $V'' - V' = 4$ du deuxième système positif excitées dans l'azote pur.

plus intenses, celles qui proviennent du niveau $v' = 7$ sont assez fortes, les autres sont beaucoup plus faibles ou invisibles. Le tableau XXIV permet de comparer la répartition des intensités des bandes du premier système positif pour différentes pressions et différentes teneurs en azote. Les figures 16 et 17 représentent respectivement les enregistrements microphotométriques des clichés obtenus avec un mélange azote-argon et avec l'azote pur. Il faut toutefois remarquer qu'en raison de la grande sélectivité des plaques superpanchromatiques Lumière utilisées, la bande (9,6) a sur l'enregistrement de la figure 16 une intensité relative apparente beaucoup plus forte qu'elle ne l'est en réalité. La planche 2 reproduit de tels spectres.

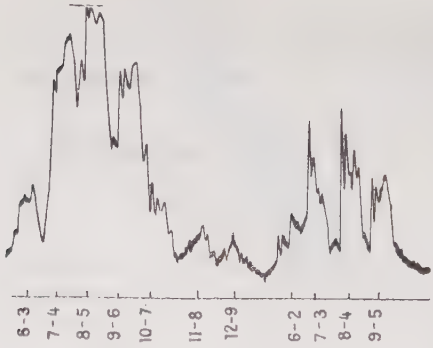


Fig. 16. — Enregistrement du spectre du premier système positif excité dans un mélange azote-argon (pression totale 204 mm de mercure, 1/100 d'azote).

Les spectrogrammes obtenus avec un mélange contenant les 2/3 d'azote à la pression de 0,5 mm. de mercure sont très voisins de ceux que

l'on obtient avec de l'azote pur à la même pression. La présence des raies de l'argon rend toutefois plus difficile la mesure des intensités des bandes. On doit remarquer que les résultats expérimentaux décrits ici sont complètement différents de ceux qu'a obtenus Bernard par choc électronique ; aucune perturbation n'apparaissait alors dans le premier système positif en présence d'argon.

TABLEAU XXIV

Intensités des bandes du 1er système positif.

Bande	v'	v''	Pression 204 mm. 1/1 000 N_2	Pression 204 mm. 1/50 N_2	Pression 17 mm. 1/50 N_2	Pression 4 mm. 1/50 N_2	Pression 0,5 mm. 2/3 N_2
6 705	5	2	0,5	0,5	1	1	5
6 624	6	3	1,5	3	4	6	10
6 545	7	4	5	6	7,5	8	4
6 468	8	5	10	10	10	10	3
6 394	9	6	2	3	3	6	1,5
6 323	10	7	0,5	0,5	2	3	1
6 253	11	8	0,5	0,5	0,5	1,5	1
6 185	12	9	0	0	0	1	0,5
6 127	5	1		0,5	0,5	1,5	1,5
6 070	6	2	0	1	1,5	3,5	3,5
6 014	7	3	1,5	3	2	4	3
5 959	8	4	2	3,5	2,5	4	2
5 906	9	5	1	2,5	2	4	2
5 854	10	6	0	0	0,5	2,5	1,5
5 804	11	7			0	0	2,5
5 755	12	8					2,5
5 707	13	9					1,5

Le spectre d'arc de l'argon n'est pas excité lorsque la pression est élevée ; il apparaît seulement les raies dont le potentiel d'excitation est le plus bas, soit dans le visible $\lambda = 6\,965$ et $\lambda = 7\,067$ Å (1). Sur les spectrogrammes de Bernard au contraire toutes les raies fortes du spectre d'arc étaient présentes avec une intensité au moins égale à celle des bandes de l'azote. Si l'on abaisse la pression du mélange, les perturbations deviennent moins nettes et en même temps apparaissent les raies d'arc de l'argon ; vers 0,5 mm. de mercure, le pre-

(1) La raie $\lambda = 6\,752$ Å apparaît toutefois sur certains clichés, mais elle est assez faible quand la pression est élevée.

mier groupe positif présente un aspect normal et le spectre de l'argon devient prédominant.

Lorsqu'on maintient constante la pression totale et qu'on diminue la pression partielle de l'azote, les phénomènes sont un peu différents. Tout d'abord les perturbations deviennent progressivement plus nettes à mesure que la teneur en azote diminue ; ainsi, le tableau XXIV montre que l'émission sélective des bandes provenant du niveau $v' = 8$ est plus accusée pour une teneur en azote de 1/1 000 que pour 1/50. Par contre, si l'on abaisse le pourcentage d'azote à 1/10 000, les perturbations sont moins apparentes, car le spectre de l'azote est alors très faible et le spectre de l'argon s'intensifie beaucoup.

Essai d'interprétation. — Dans un mélange à haute pression d'argon et faible teneur en azote, l'ionisation des atomes d'argon par choc avec un électron est beaucoup plus probable que celle des molécules d'azote. Or, le spectre d'arc de l'argon n'est pas excité, à part les raies provenant des transitions entre les états inférieurs de l'atome d'argon excité et l'état fondamental. On peut expliquer ce fait en admettant que les ions A^+, dont la durée de vie est relativement grande, rencontrent une molécule d'azote avant de se recombiner avec un électron et ionisent cette molécule. La réaction ionique :

$$A^+ + N_2 \rightarrow A + N_2^+$$

est possible, alors que la réaction inverse ne peut se produire aussi facilement, puisque les potentiels d'ionisation de l'argon et de l'azote sont respectivement 15,7 V. et 15,58 V. La très faible différence entre ces deux valeurs expliquerait la grande probabilité de ce mécanisme d'ionisation de la molécule N_2. Le spectre de l'azote (en particulier le deuxième système positif) serait émis, lorsque l'ion N_2^+ se recombine avec un électron ; la molécule neutre excitée, ainsi produite, retombe à un état électronique inférieur en émettant le système de bandes correspondant. On comprend alors que le spectre d'arc de l'atome d'argon n'apparaisse pas dans ces conditions. Au contraire, si l'on diminue la pression jusqu'à 1 mm. de mercure, en conservant la même teneur en azote, le spectre de l'argon se développe et devient plus intense que celui de l'azote. Aux faibles pressions, l'excitation par choc électronique devient très importante et, d'autre part, la probabilité de recombinaison de l'ion A^+ avec un électron devient alors très supérieure à la probabilité de choc avec une molécule neutre d'azote.

1° *Perturbations dans le deuxième système positif.* — Le mélange gazeux excité par le passage de la décharge contient certainement des atomes métastables $A(^3P_2)$; ces atomes, qui possèdent une éner-

gie de 11,5 eV. peuvent la céder à une molécule d'azote $N_2(^1\Sigma_g)$ et la porter à l'état $C^3\Pi_u$(11 V.). Dans les expériences de Bernard, ce phénomène était prépondérant. Mais nous devons également envisager ici les chocs entre atomes d'argon non excités et molécules d'azote portées à l'état $C^3\Pi_u$.

Nous allons chercher quelle doit être l'importance de ces chocs, en appliquant les formules de la théorie cinétique des gaz. Le libre parcours moyen d'une molécule d'azote entourée d'atomes d'argon est donné par l'expression générale :

$$\lambda_{N_2} = \frac{1}{n_A . \pi . \sigma^2 \left(1 + \frac{W_A . m_{N_2}}{W_{N_2} . m_A}\right)}$$

où σ est la somme des rayons des deux particules :

$$\sigma = r_A + r_{N_2} = \frac{3{,}77 + 3{,}66}{2} . 10^{-8} \text{ cm.} = 3\,715 . 10^{-8} \text{ cm.}$$

n_A est le nombre d'atomes d'argon par centimètre cube. Les énergies W_A et W_{N_2} des particules d'argon et d'azote sont égales à l'énergie moyenne : $\frac{3}{2} kT$, m_A et m_{N_2} sont respectivement les masses des atomes d'argon et des molécules d'azote ; on trouve ainsi :

$$\frac{W_A . m_{N_2}}{W_{N_2} . m_A} = 0{,}7.$$

Le nombre de chocs ν_{N_2} que subit par seconde une molécule d'azote est donné, en fonction de la vitesse moyenne v_{N_2} de cette particule, par l'expression :

$$\nu_{N_2} = \frac{v_{N_2}}{\lambda_{N_2}} .$$

Or cette vitesse moyenne est égale à :

$$v_{N_2} = \sqrt{\frac{8kT}{\Pi . m_{N_2}}}$$

(T température absolue du gaz, k constante de Boltzmann). On obtient par suite :

$$\nu_{N_2} = n_A . \Pi . \sigma^2 \sqrt{1{,}7 \frac{8kT}{\Pi . m_{N_2}}} .$$

Le nombre d'atomes d'argon par centimètre cube n_A dépend des conditions de température et de pression ; on a :

$$n_A = \frac{6{,}0 . 10^{23}}{22\,400} . \frac{p}{760} . \frac{273}{T} .$$

Finalement, à la température $T = 300°$ K. pour une pression $p = 204$ mm. de mercure, on trouve :

$$\nu_{N_2} = 17{,}2.10^8.$$

Or, la durée de vie d'une molécule excitée à l'état $C^3\Pi_u$ est de l'ordre de 10^{-8} seconde. Cette molécule doit donc, avant d'émettre, subir de nombreux chocs avec des atomes d'argon, et il en résulte une modification de la valeur et de la répartition de son énergie. D'une part, une fraction de l'énergie cinétique des atomes d'argon rencontrés peut être à chaque collision transformée en énergie de rotation de la molécule (De tels transferts ont été souvent observés dans le cas de chocs entre molécules et électrons, par exemple ; Duffendack, Revans et Roy (69) interprètent de cette manière la température de rotation exagérée obtenue dans l'excitation des bandes du premier système négatif de l'azote par des électrons d'énergie 100 eV). D'autre part, le choc avec une particule lourde doit modifier profondément la répartition de l'énergie de la molécule d'azote ; ici, nous devons admettre la transformation d'une partie de l'énergie de vibration de la molécule excitée à l'état $C^3\Pi_u$ en énergie de rotation. Ainsi par exemple, une molécule $N_2(C^3\Pi_u)$ se trouvant, avant le choc, dans un état de rotation inférieur du niveau de vibration $v' = 3$ pourra, après le choc, se retrouver dans un état caractérisé par un quantum de vibration $v' = 0$ et un quantum de rotation voisin de $K' = 36$; car, ces deux états correspondent à une valeur sensiblement égale de l'énergie totale de la molécule Il est alors facile d'interpréter l'exaltation des composantes de rotation de quanta élevés pour les bandes de la progression $v' = 0$ en même temps que l'affaiblissement simultané des bandes des autres progressions. Plusieurs exemples de perturbations analogues caractérisées par un accroissement de l'énergie de rotation aux dépens de l'énergie de vibration sont bien connus (excitation des bandes de HgH en présence d'azote, excitation des bandes de Fulcher de l'hydrogène en présence d'hélium).

2° *Perturbations dans le premier système positif.* — On sait que dans l'émission normale du premier système positif de l'azote, les bandes les plus intenses proviennent du niveau de vibration $v' = 6$ de l'état supérieur $B^3\Pi_g$. On interprète facilement ce fait à l'aide du principe de Franck-Condon, que l'on applique ici au processus d'excitation. Okubo et Hamada (70) admettent que la molécule est excitée par choc électronique à partir de l'état fondamental $X^1\Sigma_g$ à l'état $B^3\Pi_g$. Etant donnée la faible masse de l'électron, le choc ne produira vraisemblablement pas de variation appréciable de la distance des noyaux ; la molécule d'azote sera donc portée de l'état $X^1\Sigma_g$ à un niveau de vibration de l'état $B^3\Pi_g$ caractérisé par la même distance des noyaux qu'avant le choc. D'après les positions relatives des

courbes de potentiel des deux états, on trouve que ce niveau est le niveau $v' = 6$ ou un niveau voisin.

Quand la pression du gaz est élevée, la molécule ainsi excitée subit, avant d'émettre, de nombreux chocs avec des atomes d'argon. L'énergie cinétique de translation de ces atomes ne peut évidemment se transformer directement en énergie de vibration ; car celle-ci est quantifiée et la différence d'énergie entre les deux niveaux successifs $v' = 6$ et $v' = 7$ est égale à 0,16 eV, alors que l'énergie de translation d'un atome d'argon à la température du gaz est d'environ 0,04 eV. Il faudrait au moins quatre chocs simultanés pour que la molécule puisse acquérir l'énergie nécessaire pour la faire passer du niveau $v' = 6$ au niveau supérieur, ce qui est tout à fait improbable. Par contre, le choc peut accroître l'énergie de rotation et l'on peut admettre, comme plus haut, un transfert au moins partiel de l'énergie de translation en énergie de rotation ; cette énergie pourrait alors augmenter et, avant d'émettre, la molécule pourrait être portée à un niveau élevé de rotation. Il faudrait alors imaginer que cette énergie de rotation, suivant un mécanisme inverse de celui qui a été décrit pour le deuxième système positif, puisse, sous l'action d'un choc avec un atome d'argon, être transformée en énergie de vibration ; la molécule d'azote serait portée finalement à un niveau de vibration supérieur à 6. C'est un tel transfert d'énergie de rotation en énergie de vibration qui a permis à Duffendack, Revons et Roy (69) d'interpréter à la fois la trop faible température de rotation et la trop forte température de vibration des bandes du premier système négatif de l'azote excité dans un mélange azote-hélium.

Le mécanisme précédent ne donne pas une explication simple du phénomène ; de plus, cette interprétation n'indique pas pourquoi les bandes provenant du niveau $v' = 8$ sont beaucoup plus intenses que les bandes voisines ; aussi, peut on penser qu'il s'agit en réalité d'un phénomène de résonance et l'on peut proposer les deux processus suivants, qui conduisent à des molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ au niveau de vibration $v' = 8$.

Aux pressions élevées utilisées ici, les chocs triples deviennent nombreux et au moment de la recombinaison d'un ion N_2^+ et d'un électron, il peut se produire un choc avec un atome d'argon non excité. Ainsi, le mécanisme :

$$N_2^+ + e^- + A(^1S_0) \rightarrow A(3P_2) + N_2(^1\Sigma_{g_{v=15 \text{ ou } 16}})$$

peut-il être envisagé ; l'énergie d'ionisation de 15,58 V de la molécule N_2 est alors libérée et cédée en partie à l'atome d'argon, qui est porté au niveau métastable (11,5 V), et en partie à la molécule neutre ; celle-ci est portée au niveau de vibration dont l'énergie est la plus voisine de 15,58-11,5 = 4,08 V, soit le niveau 15 ou le

niveau 16, correspondant respectivement à 3,96 et 4,19 V. La molécule N_2 n'étant pas un dipôle électrique, ne peut rayonner l'énergie

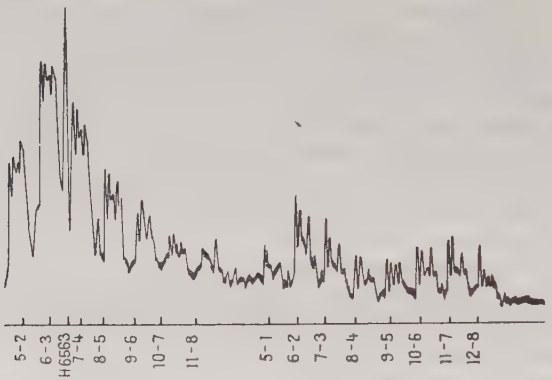


Fig. 17. — Enregistrement du spectre du premier système positif excité dans l'azote pur à la pression de 0,5 mm de mercure.

correspondante ; les chocs avec d'autres molécules d'azote sont trop rares pour intervenir de façon appréciable, quand la concentration de l'azote est faible dans le mélange. Par contre, les chocs avec des atomes neutres d'argon sont nombreux ; le potentiel d'excitation du gaz rare étant élevé, ces collisions ne font vraisemblablement pas varier beaucoup l'énergie de la molécule excitée ; il nous faut toutefois admettre que, si l'énergie de rotation peut être modifiée, l'énergie de vibration demeure inchangée, et qu'un choc électronique pourra porter la molécule $N_2(X^1\Sigma_{gv=15})$ à à un niveau supérieur. En appliquant, avec Okubo et Hamada (70) le principe de Franck-Condon à un tel mode d'excitation, la molécule pourrait être portée

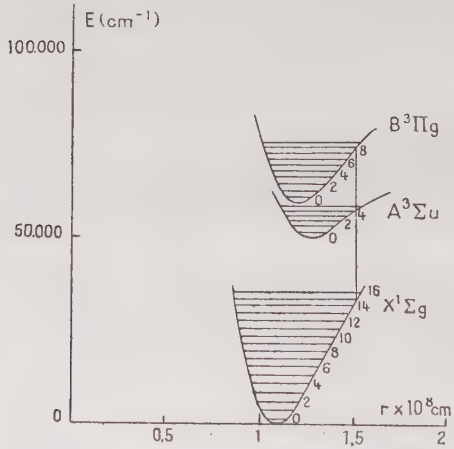
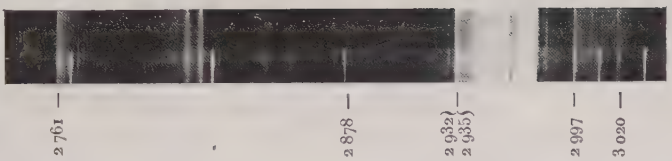
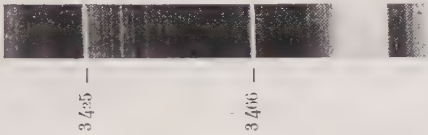


Fig. 18. — Courbes de potentiel des états $X'\Sigma_g$. $A^3\Sigma_u$ et $B^3\Pi_g$ construite à l'aide d'une fonction de Morse.

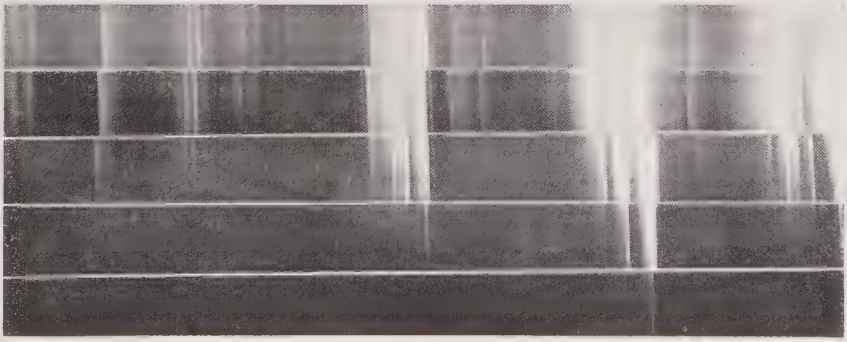


Spectre I. — Bandes $\lambda = 2\,761$, $2\,935$ et $2\,997$ Å du système de Vegard-Kaplan et bandes $\lambda = 2\,878$, $2\,932$ et $3\,020$ Å du système 1,3 $\Pi_g \rightarrow a^1\Pi_u$.

Spectre II. — Bande $\lambda = 3\,198$ Å du système de Vegard-Kaplan et bandes $\lambda = 3\,080$ et $3\,175$ Å du système 1,3 $\Pi_g \rightarrow a^1\Pi_u$.

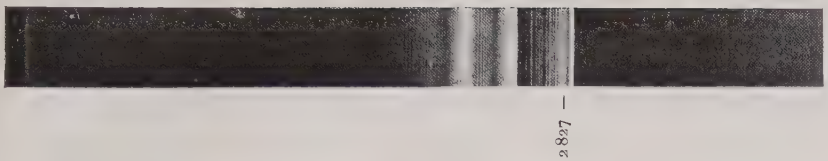


Spectre III. — Bande $\lambda = 3\,425$ Å du système de Vegard-Kaplan et raie NI (4S—2P).

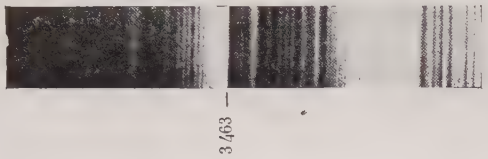


Spectre IV. — Spectres obtenus en faisant varier la tension et la densité du courant.

Masson et Cie, Éditeurs.



Spectre I. — Bande $\lambda = 2827$ Å du système $1{,}3\ \Sigma_g^- \rightarrow a^1\Pi_u$.



Spectre II. — Bande $\lambda = 3463$ Å du système $1{,}3\ \Sigma_g^- \rightarrow a^1\Pi_u$.

Spectre III. — Bandes du premier et du deuxième système positif de l'azote excitées dans un mélange azote-argon (pression totale 204 mm-1/50 d'azote).

Spectre IV. — Bandes du premier et du deuxième système positif de l'azote excitées dans un mélange azote-argon (pression totale 0,5 mm-2/3 d'azote).

Spectre V. — Bandes du premier système positif de l'azote excitées dans un mélange azote-argon (pression totale 204 mm-1/1000 d'azote).

Masson et Cie, Éditeurs.

au niveau de vibration de l'état $B^3\Pi^g$ caractérisé par une même distance des noyaux. La figure 18, qui représente les courbes de potentiel des deux états construites à l'aide d'une formule de Morse, montre que ce niveau doit être le niveau $v' = 8$.

Un deuxième mécanisme conduit également à une molécule $N_2(B^3\Pi_{g_{v=8}})$. Nous avons vu que les molécules $N_2(C^3\Pi_{u_{v=0}})$ doivent être nombreuses, étant donnée la très forte intensité des bandes de la progression $v' = 0$ du deuxième système positif. Une telle molécule peut entrer en collision avec un atome d'argon métastable ; par suite, le processus suivant, faisant intervenir un choc de seconde espèce, peut être considéré :

$$\underset{11{,}03\ V}{N_2(C^3\Pi_{u_{v=0}})} + \underset{11{,}5\ V}{A(^3P_2)} \rightarrow \underset{15{,}7\ V}{A^+ + e^-} + \underset{6{,}82\ V}{N_2(A^3\Sigma_{u_{v=4}})}$$

Les énergies nécessaires dans les deux membres de la réaction sont très voisines. Or, le niveau $A^3\Sigma_u$ étant un niveau métastable, la durée de vie de la molécule $N_2(A^3\Sigma_u)$ pourra être suffisante pour qu'une excitation ultérieure à un niveau supérieur puisse se produire par choc électronique ; la figure 17 montre qu'elle conduit également à une molécule $N_2(B^3\Pi_{g_{v=8}})$.

Ces différents mécanismes doivent vraisemblablement avoir lieu en même temps dans les mélanges azote-argon sous pression élevée. Mais lorsqu'on abaisse la pression, ils deviennent rapidement moins probables ; aussi, l'émission sélective des bandes (8,5) et (8,4) est-elle moins nette. C'est également ce qui doit avoir lieu, si l'on augmente la teneur du mélange en azote ; la probabilité des chocs entre deux molécules d'azote croît alors par rapport à celle des chocs entre atomes d'argon et molécules N_2 et l'aspect du spectre se rapproche de celui qu'on observe en excitant l'azote pur.

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi :

1° On a montré que l'effluve doit être regardée comme une source particulièrement intense des radiations interdites : bandes $A \rightarrow X$ de la molécule d'azote, raie $N\,I(^4S\text{-}^2P)$, raie $O\,I(^1D_2\text{-}^1S_0)$. Les conditions de pression et de densité de courant sont en effet assez différentes de celles qui sont réalisées ordinairement dans les autres types de sources lumineuses et l'influence des chocs moléculaires devient ici

importante. D'où la possibilité d'associations d'ions et de molécules ou de réactions entre molécules ou atomes excités. Les probabilités de transitions peuvent alors être modifiées et l'émission des radiations interdites peut ainsi être interprétée.

2° De même, dans les mélanges d'azote et d'argon, l'influence des collisions entre atomes de gaz rare et molécules excitées crée des perturbations importantes dans l'émission des bandes du premier et du deuxième système positif.

3° L'émission intense des bandes de Vegard-Kaplan a permis l'étude de leur structure fine ; les valeurs des constantes de rotation des états $X^1\Sigma_g$ et $A^3\Pi_u$ ainsi déterminées sont en bon accord avec celles qui sont déduites de l'étude d'autres systèmes de bandes.

4° Deux nouveaux systèmes de bandes de la molécule d'azote ont été étudiés. Le niveau inférieur commun à ces deux systèmes est le niveau de simplets $a^1\Pi_u$. Malgré leur intensité assez faible, l'observation de la structure fine des bandes a permis d'identifier les niveaux supérieurs. Il s'agit d'un état $^{1,3}\Pi_g$ situé à 104 709 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental et d'un état $^{1,3}\Sigma_g^-$ situé à 104 327,8 cm^{-1} au-dessus du même état (1).

5° On observe des faibles arêtes au voisinage des bandes intenses du deuxième système positif de l'azote. Il est possible de les interpréter comme étant les arêtes de branches satellites $^PQ_{12}$ non encore observées.

Note ajoutée après soutenance.

Depuis la rédaction de ce travail, j'ai eu connaissance d'une étude de Worley (*Phys. Rev.*, 64 (1943), 207-24) sur le spectre d'absorption de l'azote dans l'ultra-violet lointain, et d'un travail non encore publié d'Herzberg. Certains résultats de Birge-Hopfield et de Watson et Koontz doivent être révisés à la lumière du travail de Worley ;

(1) J'ai placé ces deux états parmi les états de simplets, sur le schéma des niveaux de l'azote (fig. 4) ; car les transitions $^1\Pi_g \rightarrow a^1\Pi_u$ et $^1\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Pi_u$ sont plus probables que les transitions d'intercombinaison. Toutefois, étant donnée l'intensité particulièrement faible du premier système, on ne peut absolument pas affirmer que l'état supérieur Π_g soit réellement un état de simplets.

d'autre part, selon Herzberg, l'état $a^1\Pi$ de la molécule d'azote serait en réalité un état Π_g et non un état Π_u, comme on l'admettait jusqu'alors. Dans ces conditions, l'identification du niveau supérieur du système de bandes décrit à la page 45 et du niveau *c* des bandes de Birge-Hopfield ne soulève plus de difficultés. La symétrie de ce niveau se trouve modifiée en conséquence ; il doit s'agir d'un état Σ_u^+.

Il semble, d'autre part, d'après les résultats de Worley, que les bandes étudiées à la page 40 ne forment pas deux progressions mais plutôt deux systèmes provenant de deux états électroniques supérieurs distincts. Enfin, mes résultats relatifs aux constantes de rotation de l'état $X^1\Sigma_g$ se trouvent entièrement confirmés par les travaux de Worley.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. Stuchtey. — *Zeits. für wiss. Photographie*, **9** (1920), 161-197.
2. J. Janin. — *C. R.*, **207** (1938), 145-146.
3. O. R. Wulf et E. H. Melvin. — *Phys. Rev.*, **55** (1939), 687-691.
4. S. Dejardin et D. Cavassilas. — *Rev. Optique*, **17** (1938), 41-60.
5. D. Chalonge. — *Ann. Astrophysique*, **1** (1938), 282-292.
6. G. R. Harrison. — *Journ. of Optical Soc. of America and Rev. of Scient. Instruments*, **19** (1929), 278.
7. R. Mecke et P. Lindau. — *Phys. Zeits.*, **25** (1924), 277.
8. J. Kaplan. — *Phys. Rev.*, **38** (1931), 373.
9. Mme R. Herman. — *C. R.*, **215** (1942), 506-508.
10. H. Hamada. — *Nature*, **134** (1934), 851.
11. A. G. Gaydon. — *Nature*, **151** (1943), 167-168.
12. J. Janin. — *Cahiers Physique*, **11** (1942), 76-77.
13. L. Vegard et S. Stensholt. — *Det Norske Vid. Akad. Skr.*, **1**, n° 9 (1935) ; L. Vegard. — *Ann. der Physik*, **6** (1930), 487-544 ; L. Vegard. — *Geophys. Publ.*, **10**, n° 4 (1933).
14. J. Kaplan. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 675-677.
15. J. Kaplan. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 898-899.
16. J. Kaplan. — *Nature*, **135** (1935), 229.
17. J. Cabannes et J. Dufay. — *C. R.*, **200** (1935), 1504-1506.
18. G. Dejardin et Mlle R. Schwegler. — *C. R.*, **199** (1934), 1110-1112 ; G. Dejardin. — *Journ. de Phys.*, **6** (1935), 110-111.
19. R. Bernard. — *C. R.*, **200** (1935), 2074-2076.
20. J. Janin. — *Cahiers Physique*, **18** (1943), 48-53.
21. J. Dufay. — *Annales Univ. de Lyon* (1942-1943), 15.
22. Mme R. et L. Herman. — *Ann. Astrophysique*, **5** (1942), 71-81.
23. W. Jevons. — *Report of Band Spectra of diatomic Molecules* (University Press, Cambridge (1932), 42 à 55 et 26.
24. W. W. Watson et P. G. Koontz. — *Phys. Rev.*, 46 (1934), 32-37.

25. F. Rasetti. — *Phys. Rev.*, **34** (1929), 367-371.
26. A. G. Gaydon. — *Proc. Roy. Soc.*, **182** (1944), 286-301.
27. S. N. Naude. — *Proc. Roy. Soc* , **136** (1932), 114-144.
28. H. A. Kramers. — *Zeits. für Phys.*, **53** (1929), 422-438.
29. G. Herzberg. — *Molekülspektren und molekülstruktur* (Th. Steinkopff, Dresde et Leipzig) (1939), 156.
30. H. P. Knauss et M. Mac Cay. — *Phys. Rev.*, **52** (1937), 1143-1152.
31. E. Hutchisson. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 410-420.
32. G. O. Langstroth. — *Proc. Roy. Soc*, **150** (1935), 371-381.
33. Mme R. Herman. — *Cahiers Physique*, **18** (1943), 44-47.
34. J. Kaplan. — *Nature*, **141** (1938), 645 ; *Phys. Rev* , **54** (1938), 541.
35. R. Bernard. — *Journ. de Phys.*, **10** (1939), 157-158. Réunion de la Soc. Franç. de Phys., Section de Lyon, 18 avril 1945.
36. J. Janin. — *C. R.*, **215** (1942), 505-506.
37. B. Edlen. — Communication privée.
38. B. Stepanoff. — *Phys. Zeits. der Sowjetunion*, **8** (1935), 352-354.
39. Mme R. et L. Herman. — *Cahiers Physique*, **16** (1943), 69-71.
40. J. Kaplan. — *Phys. Rev.*, **48** (1935), 800-801.
41. E. Warburg. — *Ann. der Physik*, **28** (1909), 1 ; *Zeits. techn. Physik*, **4** (1923), 450.
42. A. Klemenc, H. Hirtenberger et H. Höfer. — *Zeits. für Elec. Chemie*, **43** (1937), 708-712.
43. L. Lœb et A. Kip. — *Journ. of Applied Physics*, **10** (1939), 142-160.
44. H. Ræther. — *Zeits. für Phys.*, **107** (1937), 90-110.
45. O. Luhr. — *Phys. Rev.*, **44** (1933), 459-462.
46. J. H. Mitchell et K. E. W. Ridler. — *Proc. Roy. Soc.*, **146** (1934), 911-921.
47. J. Janin. — *Cahiers Physique*, **16** (1943), 73-74 ; *C. R.*, **217** (1943), 392-393.
48. Mme R. et L. Herman. — *Cahiers Physique*, **16** (1943), 69-71.
49. R. T. Birge et J. J. Hopfield. — *Astroph. Journ.*, **68** (1928), 257-278.
50. R. Mecke. — *Zeits. für Phys.*, **32** (1925), 823.
51. J. Janin. — *C. R.*, **220** (1945), 218-220. Réunion de la Soc. Franç. de Phys., Section de Lyon, 18 avril 1945.
52. Mme R. Herman. — *Thèse* (1944), Paris.
53. W. W. Watson et P. G. Koontz. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 561.
54. G. Herzberg. — *Zeits. für Physik Chemie*, **9** (1930), 43-48.
55. B. C. Mukherji. — *Zeits. für Phys.*, **64** (1930), 698-707.
56. D. Coster, F. Brons et A. van der Ziel. — *Zeits. für Phys.*, **84** (1933), 304-334.
57. G. Buttenbender et G. Herzberg. — *Ann. der Physik*, **21** (1934), 577-610.
58. A. Guntsch. — *Zeits. für Phys.*, **86** (1933), 262-273.
59. A. Budo. — *Zeits. für Phys.*, **96** (1935), 219-229.
60. A. Budo. — *Zeits. für Phys.*, **105** (1937), 579-587.
61. J. Janin. — *Cahiers Physique*, **20** (1944), 80.
62. J. Kaplan et S. M. Rubens. — *Bull. of Am. Phys. Soc.*, **16** (1941), 12.
63. F. Arnot et C. Beckett. — *Proc. Roy. Soc.*, **168** (1938), 103-122.
64. Lord Rayleigh. — *Proc. Roy. Soc.*, **102** (1923), 453-459.
65. M. Toussaint et W. Steubing. — *Zeits. für Phys.*, **21** (1924), 128-137.
66. B. C. Johnson. — *Phil. Mag.*, **48** (1924), 1069-1074.

67. J. Okubo et H. Hamada. — *Tohoku Univ Sci. Rep.*, **23** (1934), 281-288.
68. R. Bernard. — *Thèse* (1939), Paris.
69. O. S. Duffendack, R. W. Revans et A. S. Roy. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 807-814.
70. J. Okubo et H. Hamada. — *Astroph. Journal*, **77** (1933), 130-140.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Transferts d'activation entre atomes et molécules.

Vu et approuvé :
Paris, le 5 janvier 1946.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. MONTEL.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY

DÉPÔT LÉGAL : 1946, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 486, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 558. — 11-1946.